

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 32 • HEFT 4 • JUNI 1938

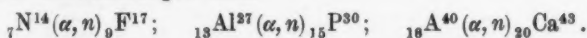
Die Anregungsfunktionen der (α, n) -Umwandlungen von Stickstoff, Aluminium und Argon ¹⁾

Von **Erwin Fünfer**

(Mit 4 Abbildungen)

A. Übersicht

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen über die Anregungskurven der Neutronenemission beim Beschießen von Stickstoff, Aluminium und Argon mit α -Strahlen gemacht worden. Die drei Umwandlungen sind:



Die Untersuchung der Anregungsfunktionen dieser Prozesse erschien deshalb besonders wichtig, weil zu erwarten war, daß in der Anregungsfunktion Resonanzgebiete auftreten, in denen die Ausbeute sprunghaft ansteigt. Solche Resonanzen sind die wichtigsten Anhaltspunkte, die wir über die energetische Struktur der Atomkerne erhalten können. Resonanzgebiete sind bei anderen Prozessen in mehr oder weniger großer Schärfe seit längerem bekannt. Bei der Reaktion ${}_{13}\text{Al}^{27}(\alpha, p){}_{14}\text{Si}^{30}$, die dem hier untersuchten Prozeß ${}_{13}\text{Al}^{27}(\alpha, n){}_{15}\text{P}^{30}$ ähnlich ist, sind erstmalig von Pose²⁾, dann von Chadwick und Constable³⁾ und Duncanson und Miller⁴⁾ Resonanzstellen beobachtet worden. Da der Anregungsmechanismus beider Prozesse sehr ähnlich sein sollte, ist ein Vergleich interessant (vgl. Abschn. D).

Abgesehen vom Aluminium bei dem die Umwandlung schon bei α -Energien von 4 MeV einsetzt, sind recht beträchtliche Energien nötig, bei Stickstoff und Argon über 6 MeV. Um die Anregungskurven über größere Gebiete verfolgen zu können, wurden daher die energiereichen α -Strahlen von Th C' verwendet.

Stickstoff ist von mehreren Autoren untersucht worden. Haxel⁵⁾ mißt die Anregungskurve der künstlichen Aktivität von ${}^*\text{F}^{17}$ und findet den Einsatzzpunkt der Umwandlung bei etwa 6 MeV α -Strahlen-

1) Gießener Habilitationsschrift.

2) H. Pose, Phys. Ztschr. **30**. S. 780. 1929.

3) J. Chadwick u. I. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. (A) **135**. S. 48. 1931.

4) W. E. Duncanson u. H. Miller, Proc. Roy. Soc. (A) **146**. S. 396. 1930.

5) O. Haxel, Ztschr. f. Phys. **93**. S. 400. 1935.

energie. Resonanzgebiete werden nicht gefunden, da die Intervalle zwischen den einzelnen Meßpunkten der Anregungskurve 2 cm Luftäquivalent der α -Strahlen betragen. Fahlenbrach¹⁾ untersucht ebenfalls die Anregungskurve der künstlichen Aktivität von ^{24}F , allerdings ohne nähere Angaben über die Energiedefinition der beschießenden α -Strahlen zu machen. Er findet, daß die Umwandlung bei α -Energien von etwa 5,5 MeV einsetzt. Eigentliche Resonanzgebiete werden ebenfalls nicht gefunden. Ein Maximum der Zertrümmerungswahrscheinlichkeit zeigt sich bei einer α -Energie von 7,85 MeV.

Die (α, n) -Umwandlung des Aluminiums ist von Fahlenbrach in derselben Arbeit untersucht worden. Die Anregungskurve zeigt drei Resonanzniveaus bei α -Energien von 5,2, 6,6 und 7,8 MeV. Da die Intervalle der Meßpunkte relativ groß sind, kann die Kurve nicht alle Einzelheiten wiedergeben. Die Resonanzgebiete sind demnach sehr breit. Die Umwandlung beginnt bei Energien von etwa 4 MeV. Mit einer besseren Homogenität der α -Strahlen ist derselbe Prozeß von Waring und Chang²⁾ bis zu α -Energien von 7 MeV verfolgt worden. Immerhin beträgt auch hier die Verwaschung der α -Energie bis zu 0,3 MeV, wobei Reichweitenstreuung und die Inhomogenität der Wandung des Emanationsbehälters noch nicht berücksichtigt sind. Die Anregungskurve zeigt 5 Resonanzstufen. Der Einsatzzpunkt wird bei etwa 3,4 MeV gefunden. Außer Messungen an dicken Schichten (Integralkurven), werden noch solche an dünnen Schichten von Aluminium (2,5 bzw. 1,5 mm Luftäquivalent) in dem Energiegebiet von 5,5—7,0 MeV vorgenommen. Diese Differentialkurve zeigt ein Resonanzniveau, im übrigen aber eine kontinuierlich mit der α -Energie wachsende Ausbeute an Neutronen. Im Gegensatz dazu stehen die Messungen von Duncanson und Miller am (α, p) -Prozeß des Aluminiums, die in diesem Gebiet außerhalb der Resonanzstufen praktisch keine Protonenausbeute zeigen. Das hat seinen Grund, wie sich in Abschn. C zeigen wird, wahrscheinlich darin, daß die Homogenität der α -Strahlen nicht ausreicht, um alle Resonanzen aufzulösen.

Über die (α, n) -Umwandlung des Argons berichteten Pollard, Schultz und Brubaker³⁾. Durch direkten Nachweis der Neutronen fanden sie, in Übereinstimmung mit den Messungen hier, den Einsatzzpunkt bei etwa 6,8 MeV. Eine Anregungskurve liegt bisher noch nicht vor⁴⁾.

1) H. Fahlenbrach, Ztschr. f. Phys. **94**. S. 607. 1935.

2) I. R. S. Waring u. W. Y. Chang, Proc. Roy. Soc. (A) **157**. S. 652. 1936.

3) E. Pollard, H. L. Schultz u. G. Brubaker, Phys. Rev. **51**. S. 140. 1937.

4) *Ann. b. d. Korr.*: Inzwischen ist eine Anregungskurve veröffentlicht (Phys. Rev. **53**. S. 351. 1938), die im Gegensatz zu unseren Messungen (vgl. C) keine Resonanzstruktur zeigt.

Da das experimentelle Material noch recht lückenhaft ist, war es zweckmäßig, mit möglichst sauberen Versuchsbedingungen an die Messung der Anregungskurven heranzugehen.

B. Meßverfahren

Um die Anregungskurven in ihren Einzelheiten möglichst genau verfolgen zu können, wurde die Homogenität der α -Strahlen so gut wie möglich gehalten. Die Ausbeute an Kerntrümmern war durch die Präparatstärke begrenzt, jedoch infolge einer empfindlichen Nachweismethode groß genug, um alle Meßpunkte mit ausreichender statistischer Genauigkeit festlegen zu können.

In dem hier vorliegenden Falle der Beschießung mit α -Strahlen läßt sich der Einfluß der Reichweitenstreuung auf die Homogenität der α -Strahlenenergie nicht vermeiden. Auf die Größe dieses Fehlers soll nachher eingegangen werden. Dagegen werden wesentliche geometrische Fehler, die dadurch entstehen, daß die α -Strahlen vom Präparat bis zur umzuwandelnden Substanz verschieden lange Wege zurückzulegen haben, vermieden. Dies wurde dadurch erreicht, daß die α -Strahlenquelle in Form eines kleinen Platinkügelchens P im Mittelpunkt einer Messinghohlkugel angeordnet wurde, die entweder auf

ihrer Innenwand die zu untersuchende Substanz (Aluminium) trug oder mit dem zu untersuchenden Gas (Stickstoff oder Argon) gefüllt wurde (vgl. Abb. 1). Die benutzten Platinkügelchen hatten einen Durchmesser von 2—3 mm, die Hohlkugel einen solchen von 10—12 cm. Die Platinkügelchen wurden durch ein Kupferstäbchen im Mittelpunkt der Kugeln gehalten.

Zur Herstellung der α -Strahlenquelle stand ein Radiothorpräparat in der Hahnschen hochemanierenden Form von etwa 15 mg Ra- γ -Äquivalent zur Verfügung. In einem kleinen Aktivierungsgefäß wurde das sauber polierte Platinkügelchen auf eine Spannung von etwa 4000 Volt aufgeladen, und so der aktive Niederschlag der Thor-

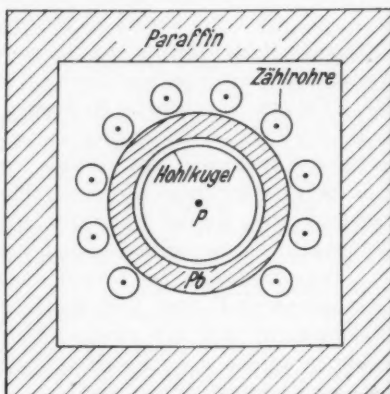


Abb. 1. Zählordnung

emanation gewonnen. Bei richtigem Feuchtigkeitsgehalt des Radiothorpräparats wurden Ausbeuten von 40—50% erhalten, d. h. das Ra- γ -Äquivalent des aktiven Niederschlags betrug etwa 6—7 mg. Die Platinkugel war nach der Aktivierung unverändert hochglanzpoliert, während anfängliche Versuche mit einem Kupferkügelchen ergeben haben, daß nach längerer Aktivierung Zersetzungsprodukte auftreten.

Die von der Oberfläche der Platinkugel ausgehenden α -Strahlen haben demnach mit größter Wahrscheinlichkeit alle genau dieselbe Energie. Beim Abbremsen der α -Strahlen im Gas legen jedoch α -Teilchen, die denselben Energieverlust erlitten haben, infolge des statistischen Charakters der Energieabgabe verschieden lange Wege zurück. Oder umgekehrt zeigen α -Teilchen nach Durchlaufen einer gewissen Gasstrecke Abweichungen in ihrer Energie, die um so größer sind, je größer die zurückgelegte Gasstrecke ist. Zur Abschätzung der Größe dieser Abweichung stehen in geringer Zahl experimentelle Werte und außerdem theoretische Werte [vgl. z. B. Livingston und Bethe¹⁾] zur Verfügung. Rechnerisch ergibt sich für unseren Fall z. B. für eine Vorbremmung der α -Strahlen von 2 cm Luft eine mittlere Abweichung der Energie vom Mittelwert von etwa 25 kV. Die Energieabstufung der α -Strahlen bei der Aufnahme der Anregungskurven wurde deshalb so gewählt, daß der Abstand zweier Meßpunkte im Energiemaß mindestens 50 kV betrug.

Zum Nachweis der Kernumwandlung in Abhängigkeit von der Geschoßenergie können zwei Methoden angewandt werden. Die eine besteht darin, daß mit einem Auslösezählrohr die Positronen nachgewiesen werden, die das radioaktive Folgeprodukt aussendet, z. B. F^{17} bei der Reaktion ${}^7N^{14} + {}^4He^4 \rightarrow {}^9F^{17} + {}^1n^1$. Dieses Verfahren hat den Vorteil guter Ausbeute, außerdem kann aus der Zahl der radioaktiven Atome ein Anhaltspunkt für die absolute Umwandlungswahrscheinlichkeit gewonnen werden. Es ist andererseits aber im allgemeinen nicht möglich eine einwandfreie Energiedefinition der α -Strahlen zu erhalten, abgesehen davon, daß durch die notwendige Ortsveränderung des Präparats und die Korrekturen auf den Abfall der künstlichen Radioaktivität weitere Fehlerquellen entstehen.

Die zweite, hier angewandte Methode bedient sich des direkten Nachweises der wegfliegenden Trümmer, also hier der Neutronen. Da der Nachweis schneller Neutronen durch Rückstoß in Wasserstoff oder Helium einen zu geringen Wirkungsgrad besitzt, wurden die Neutronen erst verlangsamt und dann mit Hilfe der Borreaktion

1) M. S. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. Mod. Phys. 9. S. 183. 1937.

${}_5\text{B}^{10} + {}_0\text{n}^1 \rightarrow {}_3\text{Li}^7 + {}_2\text{He}^4$ in Proportionalzählrohren gezählt¹⁾. Die Anordnung ist aus Abb. 1 ersichtlich. Die Hohlkugel ist zunächst von einem Bleizylinder umgeben, der die Aufgabe hat, die γ -Strahlung des Thorpräparats abzuschwächen. Um diesen Bleizylinder herum sind zehn parallel geschaltete Proportionalzählrohre von etwa 18 cm Länge angeordnet, die innen in bekannter Weise mit einem Überzug aus amorphem Bor versehen sind. Diese Zählrohre sprechen auf langsame Neutronen mit einem Wirkungsgrad von etwa 3% an.

Die in der Kugel erzeugten Neutronen besitzen je nach der Energie der sie auslösenden α -Strahlen verschiedene Geschwindigkeiten. Sie benötigen daher zu ihrer Abbremsung auf thermische Geschwindigkeit verschieden dicke Paraffinschichten. Es wurde deshalb darauf verzichtet, zwischen Neutronenquelle und Zählrohre Paraffin einzuschalten, dagegen die ganze Anordnung mit einem Paraffinmantel von etwa 8 cm Dicke umgeben. Es werden so nur Neutronen gemessen, die erst verlangsamt und dann wieder rückwärts gestreut werden. In einem gewissen Tiefenbereich des Paraffinmantels, der je nach Geschwindigkeit der ankommenden Neutronen verschieden liegt, werden die meisten Neutronen verlangsamt sein. Die Wege, die die rückdiffundierenden Neutronen im Paraffin zurücklegen müssen, um in die Zähler zu gelangen, werden deshalb ebenfalls verschieden sein und damit auch die Wahrscheinlichkeit der Absorption durch Deuteriumbildung im Paraffin. Man kann also nicht erwarten, daß Neutronen verschiedener Energie mit exakt gleicher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Jedoch hält sich dieser Fehler in mäßigen Grenzen und kann, wie aus Abschn. C hervorgeht, eine wesentliche Verformung der Anregungskurven nicht bewirken.

Der Proportionalverstärker arbeitete auf ein mechanisches Zählwerk und war so eingestellt, daß von einer bestimmten Zahl von im Zählrohr gebildeten Ionenpaaren ab, alle Impulse registriert wurden. Unterhalb dieser Reizschwelle liegen die Schwankungen des γ -Untergrundes. Ein kleiner Bruchteil der bei der Borreaktion gebildeten α -Strahlen wird ebenfalls in diesem Gebiet liegen und deshalb nicht erfaßt werden. Dieser Bruchteil ist klein und konstant. Eine Abschätzung läßt sich nach früheren Messungen des Verf.¹⁾ vornehmen.

C. Messungen

Es war zunächst zu prüfen, ob die α -Strahlen in der Wandung der Messinghohlkugeln Neutronen auszulösen vermögen. Es ist nach

1) Vgl. E. Fünfer, Ann. d. Phys. [5] 29. S. 1. 1937.

V
3
2

1
9
3
8
XUM

einer Arbeit von Henderson und Ridenour¹⁾ bekannt, daß bei Beschiebung der beiden Kupferisotope 63 und 65 mit α -Strahlen Neutronen emittiert werden können. Jedoch scheint die Umwandlungswahrscheinlichkeit sehr klein zu sein. Es wurden zwei Versuche ausgeführt. Der eine ohne Präparat ergab als Nulleffekt der Anordnung $12,7 \pm 0,7$ Teilchen pro Minute. Der andere, mit dem Präparat in der evakuierten Kugel, bei dem die α -Strahlen vollständig in der Messingwandung absorbiert werden, lieferte $13,5 \pm 0,5$ Teilchen pro Minute. Innerhalb der Fehlergrenze ist also ein Effekt nicht vorhanden. Sämtliche beobachteten Neutronen rühren also von den in die Kugel eingebrachten Elementen her.

Zu den Messungen an Stickstoff und Argon wurden die Gase aus Stahlbomben in ein Vorratsgefäß eingefüllt und getrocknet. Die Reinheit der Gase war so gut, daß eine Neutronenemission der Beimengungen für die Messungen bedeutungslos blieb. Beim Argon sind dies geringe Spuren von Sauerstoff und Stickstoff (etwa 2–3%), von denen Sauerstoff nicht umwandelbar ist, beim Stickstoff ebenfalls Spuren von Sauerstoff. Die bei den Messungen an Aluminium zur Abbremsung der α -Strahlen gebrauchte Kohlensäure wurde in der üblichen Weise im Kippschen Apparat entwickelt, gewaschen und getrocknet. In ähnlicher Weise wie oben wurde geprüft, ob in CO_2 Neutronen durch α -Strahlen ausgelöst werden. Eine meßbare Ausbeute wurde nicht gefunden.

Bei Stickstoff und Argon wurde dann zunächst die Kugel evakuiert und der Leereffekt gemessen. Dann wurde stufenweise das Gas eingelassen und jeweils die zugehörige Neutronenzahl registriert. Bei jeder solchen stufenweisen Erhöhung des Gasdrucks fällt ein neuer Reichweitenbereich der α -Strahlen in das Gas herein, dessen Größe leicht durch die jeweilige Druckerhöhung reguliert werden kann. In diesem neuen α -Energiebereich können nun weitere Umwandlungen unter Neutronenemission erfolgen, wobei natürlich die Zahl der schon vorher gemessenen Neutronen gleich bleibt. Es rücken lediglich die einzelnen Energiezonen der α -Strahlen im Gas von der Wandung nach dem Mittelpunkt der Kugel zu. Man erhält also eine Integralkurve. Im Hinblick auf zu erwartende Resonanzbereiche in der Anregungskurve wird es im allgemeinen als wünschenswert angesehen, nicht eine Integralkurve, sondern eine Differentialkurve aufzunehmen, da eine Differentiation der Integralkurven immer unsichere Ergebnisse liefert. Wir werden aber bei der Besprechung der Messungen sehen, daß dieses Verfahren

1) W. I. Henderson u. L. N. Ridenour, Phys. Rev. 52. S. 40. 1937.

hier verfehlt wäre. Die Resonanzstellen sind nämlich so scharf ausgeprägt, daß ihre Lagenbestimmung mit genügender Genauigkeit erfolgen kann. Schon wegen der Reichweitenstreuung der α -Strahlen wäre es nicht möglich, die Form der Resonanzlinien zu finden, abgesehen davon, daß Substanzschichten, die eine der Resonanzbreite äquivalente Dicke haben, experimentell kaum realisiert werden könnten.

Die statistische Genauigkeit der einzelnen Meßpunkte liegt zwischen 2 und 3%; außerdem wurde jede Anregungskurve in größeren Zeitabständen mehrmals durchgemessen und auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft.

a) *Aluminium*. Auf die Innenwand einer Messingkugel wurde eine Aluminiumfolie von $50\ \mu$ Dicke aufgeklebt. Die Schicht bestand aus einzelnen kleinen Sektoren, die sich der Kugelwandung so eng anschmiegen, daß Fehler in der Geometrie der Anordnung nicht auftreten konnten. Die Schichtdicke von $50\ \mu$ reicht aus, um die α -Strahlen von Th C' vollständig zu absorbieren. Die Abbremsung geschah mit Kohlensäure in Druckstufen von je 10 mm Hg. Der Weg der α -Strahlen vom Präparatkügelchen zur Al-Schicht betrug 4,75 cm. Nimmt man das Bremsvermögen von Kohlensäure relativ zu Luft mit 1,53 an, so bedeutet dies, daß bei jeder Druckerhöhung um 10 mm Hg 0,95 mm der α -Strahlenreichweite aus dem Aluminium herausfallen.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Hier ist die Zahl der in der Minute registrierten Neutronen aufgetragen als Funktion des Druckes. Die zweite Abszissenskala gibt diejenige Reichweite der α -Strahlen von Th C' an, die die Teilchen beim Eintritt in die Al-Schicht noch besitzen. Ein Übergang von z. B. 7,64 cm auf 7,54 cm bedeutet also, daß dieses Reichweitenintervall aus dem Aluminium herausgenommen wird. Die Änderung der Zahl der Neutronen ist also gleich der Zahl der in diesem Energiegebiet erzeugten Neutronen.

Die Kurve zeigt ein sonst ungewohntes Bild. Während man von anderen Anregungskurven weiß, daß ein kontinuierliches Anwachsen der Ausbeute mit der α -Energie vorhanden ist, das durch einzelne scharfe Resonanzanstiege unterbrochen wird, besteht diese Kurve fast nur aus einzelnen sehr scharf herausgehobenen Resonanzstufen. Dazwischen liegen „horizontale Bereiche“, d. h. solche, in denen eine Ausbeute an Neutronen nicht nachweisbar ist. Fast alle diese Resonanzstufen liegen innerhalb einer Druckstufe von 10 mm Hg, ihre Breite kann also höchstens einer α -Reichweite von 0,95 mm entsprechen, das sind etwa 70 kV. Nur bei starker Vor-

bremsung am rechten Ende der Kurve sind die Stufen etwas breiter, wie es infolge der dort stärkeren Energieverwaschung der α -Strahlen zu erwarten ist. Die Angabe der Breite mit 70 kV ist natürlich nur eine obere Grenze, die durch die gewählte Druckabstufung bei der Abbremsung bedingt ist. In Wirklichkeit können und werden die Resonanzbreiten noch wesentlich kleiner sein. Wegen der Verbreiterung des α -Energiespektrums durch Reichweitenstreuung und

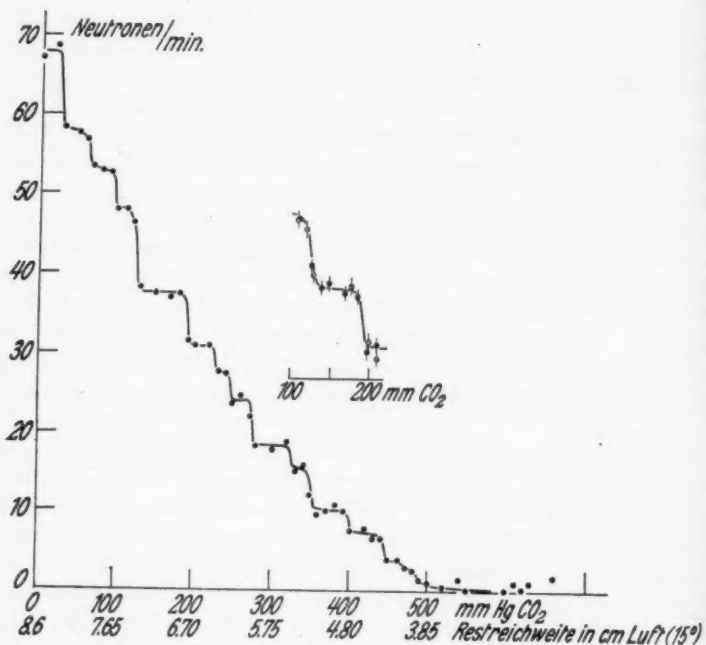
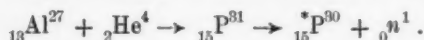


Abb. 2. Anregungskurve von $_{13}\text{Al}^{27}(\alpha, n)_{13}\text{P}^{30}$

geometrische Fehler wäre jedoch eine kleinere Abstufung der Meßpunkte bei höheren Vorbremssungen kaum von Nutzen.

Man könnte einwenden, daß die Stufen durch mangelnde statistische Genauigkeit vorgetäuscht werden. Dem widerspricht aber, daß diese Kurve, wie auch die folgenden, in ihren einzelnen Zügen reproduzierbar sind. In Abb. 2 ist noch ein Ausschnitt aus der Hauptkurve eingezeichnet, der das Gebiet zwischen 100 und 200 mm Hg CO₂-Druck nach zwei verschiedenen Meßreihen mit den Fehlergrenzen wiedergibt.

Die der Umwandlung des Aluminiums zugrunde liegende Reaktion ist



Aus den bekannten Kernmassen läßt sich errechnen, von welcher α -Energie ab die Umwandlung energetisch möglich ist. Die Umwandlung setzt offenbar dann ein, wenn im Bezugssystem des bewegten Zwischenkerns das Neutron mit der Geschwindigkeit 0 emittiert wird. Man erhält, unter Zugrundelegung der von Livingston und Bethe¹⁾ angegebenen Massen, den Einsatzzpunkt bei einer α -Reichweite von 2,3 cm. Aus Abb. 2 ist der Einsatzzpunkt ungefähr zwischen 3 und 3,6 cm zu entnehmen. Da dieses Gebiet ziemlich weit unterhalb der zur Erreichung des Potentialwalls beim Aluminium (über 7 MeV) nötigen Energie liegt, ist die Ausbeute verschwindend gering.

Wie in Abschn. D näher ausgeführt wird, sind die beobachteten Resonanzstufen quantenhaften Anregungszuständen des Zwischenkerns ${}_{15}\text{P}^{31}$ zuzuschreiben. In Tab. 1 sind diese Terme für ${}_{15}\text{P}^{31}$ zusammengestellt.

Tabelle 1

Nr.	Reduzierte α -Energie in MeV	Gesamte Anregungs- energie	Term- abstand in MeV	Mittlere Term- abstände
1	4,61	13,53	0,30	0,31
2	4,91	13,83	0,32	
3	5,23	14,15	0,32	
4	5,55	14,47	0,17	0,24
5	5,72	14,64	0,37	
6	6,09	15,01	0,17	
7	6,26	15,18	0,13	0,25
8	6,39	15,31	0,22	
9	6,61	15,53	0,39	
10	7,0	15,92	0,17	0,17
11	7,17	16,09	0,16	
12	7,33	16,25	0,17	
13	7,50	16,42		

Spalte 1 der Tabelle gibt die auf den bewegten Zwischenkern bezogenen α -Energien der Resonanzstellen in Abb. 2 wieder. Spalte 2 die Energie des betreffenden angeregten Terms vom Grundzustand aus gerechnet. Ist M_Z die Masse des Zwischenkerns im Grundzustand, M_{Al} und M_{He} die Masse von Al^{27} bzw. He^4 , so ist die gesamte Anregungsenergie gegeben durch

$$U = (M_{\text{Al}} + M_{\text{He}} - M_Z) + E',$$

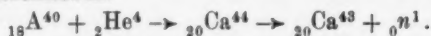
1) M. S. Livingston u. H. A. Bethe, a. a. O.

wo E' die reduzierte α -Energie in MeV ist und die Massen M ebenfalls in MeV zu rechnen sind. In Spalte 3 stehen die Abstände zweier benachbarter Terme und in Spalte 4 die mittleren Abstände über ein größeres Energieintervall. Die Abstände betragen ein Mehrfaches der vorhin angegebenen oberen Grenze für die Resonanzbreite. Insgesamt sind 13 Resonanzstellen beobachtet worden. Es besteht aber die Möglichkeit, daß einige Stufen kleiner Höhe nicht aufgelöst worden sind. Deren Intensität müßte innerhalb des statistischen Fehlers (1—2 Neutronen pro Minute) liegen. Aus Spalte 4 der Tabelle folgt das wichtige Ergebnis, daß mit wachsender Anregungsenergie die mittleren Termabstände kleiner werden.

Bei Aluminium ist noch zu beachten, daß auch die Strahlen von Th C mit einer Reichweite von 4,8 cm wirksam sind. Die Kurve zeigt für die α -Strahlen von Th C' zwischen 4,8 und 3,8 cm Reichweite zwei deutliche Resonanzstufen. Diese Stufen sollten für die α -Strahlen von Th C im Anfangsteil der Kurve bei CO_2 -Drucken von etwa 40 und 80 mm auftreten. Die Intensitäten für Th C' sind beidemale etwa 3 Neutronen in der Minute. Für Th C sind, da die Zahl der α -Strahlen von Th C' zu Th C sich wie 2:1 verhält, etwa 1,5 Neutronen zu erwarten. So intensitätsarme Stufen (etwa 3% der Gesamtneutronenzahl in diesem Gebiet) können nicht aufgelöst werden, doch zeigen sich an den entsprechenden Stellen Andeutungen davon.

b) Argon. Die Druckabstufung bei Argon wurde ebenfalls in Intervallen von 10 mm Hg vorgenommen. Da der Weg der α -Strahlen 5,6 cm betrug, bedeutet eine Druckänderung von 10 mm Hg ein α -Reichweitenintervall von 0,68 mm Luftäquivalent. Dabei ist das Bremsvermögen von Argon zu Luft gleich 0,93 gesetzt. Die Resultate gibt die Abb. 3 wieder.

Der Charakter der Kurve unterscheidet sich nicht von dem der Aluminiumkurve. Innerhalb eines Druckintervalls steigt die Ausbeute plötzlich an, um bis zur nächsten Resonanzstufe praktisch konstant zu bleiben. Die Gesamtintensität ist gegenüber derselben Kurve in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ auf das Doppelte gestiegen, da die Anordnung zur Registrierung der Neutronen wirkungsvoller gestaltet wurde. Demgemäß konnten einige Resonanzstellen mehr aufgelöst werden, die vorher zu intensitätsarm waren und innerhalb des statistischen Fehlers lagen. Die Reaktion wird dem Argonisotop 40 zugeschrieben:



1) E. Fünfer, Vortrag auf dem Physikertag 1937 in Bad Kreuznach; Ztschr. f. techn. Phys. 18. S. 541. 1937.

Der Einsatzpunkt wird bei einer reduzierten α -Energie von 6,3 MeV gefunden. Der Restkern Ca^{43} ist stabil, doch ist seine Masse nicht genau bekannt. Sie läßt sich folgendermaßen angeben: Der gesamte Energiegehalt des Zwischenkerns Ca^{44} beim Einsatzpunkt ist gleich 39,97504 (Masse von A^{40} nach Bainbridge) + 4,00389 (Masse von He^4) + 0,0067 (Massenäquivalent der zugeführten α -Energie). Diese Energie wird verwendet um den Kern Ca^{43} und ein Neutron

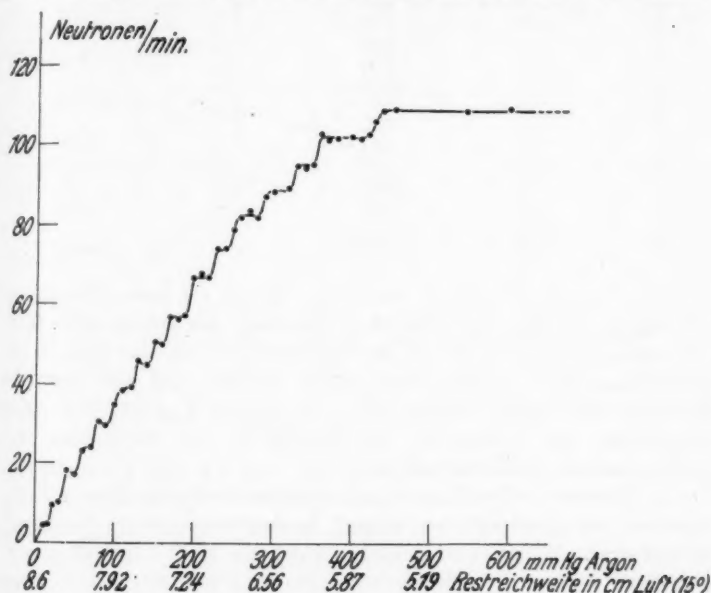


Abb. 3. Anregungskurve von $_{16}\text{A}^{40}(\alpha, n)_{30}\text{C}^{43}$

mit der Masse 1,00897 zu bilden, da ja beim Einsatzpunkt der Umwandlung die Geschwindigkeit des Neutrons relativ zum Zwischenkern = 0 ist. So ergibt sich für die Masse des Ca^{43} der Wert 42,97666. Tab. 2 gibt die Resonanzstufen und die Anregungsenergien des Zwischenkerns Ca^{44} sowie die Termabstände an.

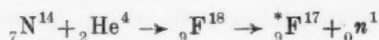
Ca^{44} ist ein stabiles Isotop. Seine Masse ist nicht genau genug bekannt, um den Grundzustand zuverlässig zu bestimmen. Legt man die eben berechnete Masse von Ca^{43} zugrunde und berücksichtigt, daß bei der Anlagerung eines Neutrons im Mittel $8,5 \text{ MeV} = 9,1 \text{ TME}$ frei werden, so erhält man die Masse des Ca^{44} zu 43,97653. Dieser Wert ist der Berechnung der Anregungsenergien in Tab. 2 zugrunde gelegt. Diese absoluten Werte sind demnach unsicher.

Tabelle 2

Nr.	Reduzierte α -Energie in MeV	Gesamte Anregungs- energie	Term- abstand in MeV	Mittlere Term- abstände
1	6,22	~8,42	0,29	0,20
2	6,51	8,71	0,17	
3	6,68	8,88	0,17	
4	6,85	9,05	0,15	
5	7,00	9,20	0,10	0,11
6	7,10	9,30	0,13	
7	7,23	9,43	0,11	
8	7,34	9,54	0,09	
9	7,43	9,63	0,08	0,09
10	7,51	9,71	0,10	
11	7,61	9,81	0,11	
12	7,72	9,92	0,08	
13	7,80	10,00	0,07	0,07
14	7,87	10,07	0,08	
15	7,95	10,15	0,05	
16	8,00	10,20		

Die Termabstände sind wesentlich kleiner als beim Aluminium. Die Breite der Resonanzstufen liegt unterhalb der Breite eines Meßintervalls. Das sind 0,68 mm α -Reichweite in Luft oder etwa 50 kV. Auch hier muß wieder angenommen werden, daß die wirkliche Resonanzbreite noch kleiner ist. Die Spalte 4 zeigt, wie beim Aluminium, das Anwachsen der Termichte mit wachsender Anregungsenergie des Zwischenkerns.

c) *Stickstoff*. Die Messungen an Stickstoff waren etwas schwieriger als bei Aluminium und Argon, da die Intensität der Neutronen kleiner war. Wegen der kleinen Stufenhöhe mußte deshalb länger gemessen werden. Die Meßpunkte lagen in Abständen von 0,74 mm Luftäquivalent. Die Anregungskurve (Abb. 4) ist wiederum aufgeteilt in diskrete Resonanzgebiete. Aus der Reaktionsgleichung



läßt sich mit den bekannten Massen von N^{14} und F^{17} der Einsattpunkt der Umwandlung zu 4,8 MeV berechnen. Die erste Resonanzstufe wird bei 5,08 MeV beobachtet. Tab. 3 gibt wieder die beobachteten Resonanzenergien der α -Strahlen und die Anregungsniveaus des F^{18} -Kerns an.

Die Termabstände in Spalte 3 sind im Mittel kleiner als bei Aluminium, dagegen etwas größer als bei Argon. Die mittleren Termabstände werden kleiner mit höher werdender Anregungsenergie, wie es auch bei Aluminium und Argon festzustellen ist. Als obere Grenze der Resonanzbreite ergibt sich wieder ein Intervall zwischen

zwei Meßpunkten. Das sind 0,72 mm Luftäquivalent für α -Strahlen oder etwa 50 kV.

Auf die Messung der Energie der ausgeschleuderten Neutronen wurde verzichtet. Rechnerisch erhält man beim Stickstoffprozeß Neutronen zwischen 0,2 und 2,6 MeV, beim Aluminium Neutronen

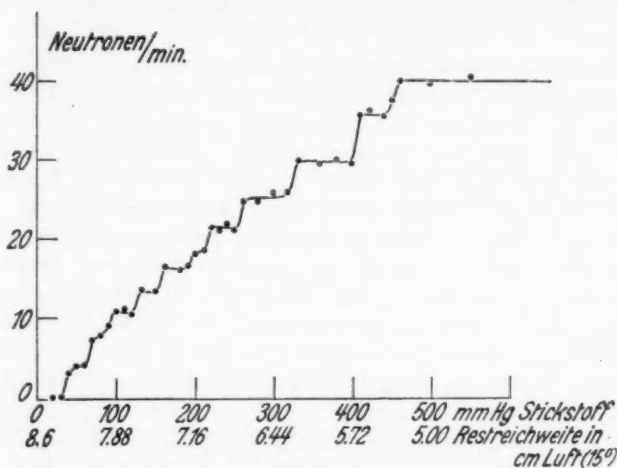


Abb. 4. Anregungskurve von $^{14}\text{N}(\alpha, n)^{17}\text{F}$

zwischen 0,9 und 4,4 MeV und beim Argon solche bis zu 1,8 MeV. Zu jeder Resonanzstufe gehört eine bestimmte Neutronenenergie, die jedoch wegen der kinetischen Energie des Zwischenkerns richtungsabhängig ist. Beim Stickstoff erhält man z. B. für die Resonanzstufe bei 6,67 MeV Neutronen zwischen 1 und 2,6 MeV. Da

Tabelle 3

Nr.	Reduzierte α -Energie in MeV	Gesamte Anregungsenergie	Termabstand in MeV	Mittlere Termabstände
1	5,08	10,52	0,19	0,26
2	5,27	10,71	0,32	
3	5,59	11,03	0,27	
4	5,86	11,30	0,14	0,14
5	6,00	11,44	0,08	
6	6,08	11,52	0,19	
7	6,27	11,71	0,07	0,10
8	6,34	11,78	0,13	
9	6,47	11,91	0,09	
10	6,56	12,00	0,11	
11	6,67	12,11		

diese Streubreite die Termabstände übersteigt, wäre es wenig aussichtsreich, zu versuchen, die Neutronengruppen aufzulösen. Auch kann der Restkern in einem angeregten Zustand zurückbleiben, so daß unter Umständen zu einer Resonanzstufe mehrere Neutronengruppen zugeordnet sind.

D. Diskussion der Messungen

Es soll in diesem Abschnitt untersucht werden, inwieweit die zuvor dargelegten Messungen geeignet sind, unsere Vorstellung vom Aufbau des Atomkerns zu erweitern und zu bestätigen. Insbesondere sollen auch Vergleiche gezogen werden zwischen den (α, n) - und (α, p) -Umwandlungen eines Kerns. Die Zahl der aus den Messungen zu erschließenden Energiestufen eines Atomkerns ist zwar noch begrenzt, weil die zur Ausmessung eines größeren Bereichs nötigen Geschoßenergien im Laboratorium nicht zur Verfügung stehen. Es zeigen sich aber doch in dem vorliegenden Material schon einige ganz allgemeine Gesetzmäßigkeiten solcher Kernspektren angedeutet.

Wir denken uns den Atomkern aufgebaut aus Protonen und Neutronen, wobei die Frage, ob Protonen oder Neutronen teilweise zu α -Teilchen zusammengesetzt sind, offen bleiben muß. Damit eine solche Anhäufung einzelner Elementarteilchen stabil ist, müssen zwischen den Teilchen Kräfte wirken, deren Natur unbekannt ist, die aber jedenfalls nur auf kleinste Entfernungen — vergleichbar mit dem Kernradius — wirksam sind. Ansätze zu ihrer Erkenntnis sind durch Streumessungen an gleichartigen Teilchen z. B. von Protonen an Protonen bei hoher Energie gemacht worden. Jede Umwandlung eines Atomkerns durch ein eindringendes geladenes Teilchen ist, unabhängig von der Struktur des Kerns im Inneren, abhängig von der Wahrscheinlichkeit, mit der das geladene Teilchen den Coulombschen Potentialberg durchdringt. Diese Wahrscheinlichkeit ist für Teilchen, die eine Energie größer als die Höhe des Potentialwalls haben, praktisch gleich Eins. Für Teilchen, die eine kleinere Energie haben, macht die Wellenmechanik Aussagen über die Größe der Eindringwahrscheinlichkeit. Für unsere Betrachtungen ist wesentlich, daß diese Wahrscheinlichkeit abhängt von der Kernladungszahl, also von der Höhe des Potentialwalls, und eine monoton zunehmende Funktion der Geschoßenergie ist.

Diese Eindringwahrscheinlichkeit sei mit W_E bezeichnet. Im allgemeinen wird man erwarten, daß die Ausbeute der hier untersuchten (α, n) -Prozesse mit steigender Ordnungszahl abnimmt, solange die Geschoßenergie unterhalb der Spitze des Potentialwalls liegt. Die Messungen an Stickstoff, Aluminium und Argon im vorher-

gehenden Abschnitt zeigen jedoch ein gegenteiliges Verhalten. Eine Deutung dieses Befundes ergibt sich aus nachfolgenden Überlegungen.

Die Experimente zeigen eindeutig, daß die gesamte Umwandlungswahrscheinlichkeit keine monotone Funktion der α -Energie ist. Einzelne schmale Bereiche der α -Energie zeigen eine große Ausbeute, während in anderen die Ausbeute sehr viel kleiner ist. Aus der statistischen Genauigkeit, mit der die Punkte der Anregungskurven gemessen sind, läßt sich abschätzen, daß mindestens 90% der Gesamtausbeute aus solchen schmalen Resonanzbereichen stammen. Wir sehen also, daß nicht immer dann, wenn wellenmechanisch ein Durchtritt des α -Teilchens durch die Potentialschwelle möglich ist, auch eine Umwandlung eintritt. Eine Umwandlung erfolgt nur dann, wenn das α -Teilchen einen Energiebetrag in den Kern hineinbringt, der einen quantenmäßig möglichen Anregungszustand des Kerns hervorrufen kann. Außerhalb dieser schmalen Energiebereiche wird das α -Teilchen zwar in den Kern eindringen können, aber dort nur eine Streuung erleiden und dann den Kern wieder verlassen. Diese Streuung folgt dem Rutherford'schen Gesetz nicht, da vorwiegend die Kernkräfte wirksam sind.

Bekanntlich werden im Gamowschen Kernmodell jedem Kernpartner gewisse quantenhafte Anregungszustände zugeteilt, die negativ oder positiv sein können. Wird durch einen äußeren Eingriff ein Kernteilchen auf eine positive Anregungsstufe gebracht, so kann das Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit W_E den Kern verlassen. Diese Anregungsstufen des Kerns können nicht höher liegen als der Potentialberg für dieses Teilchen. Umgekehrt ist die Eindringwahrscheinlichkeit für ein geladenes Teilchen, dessen Energie unterhalb des Potentialwalls liegt, besonders groß dann, wenn seine Energie mit der eines möglichen Anregungsniveaus im Kern übereinstimmt. In diesem Fall sind also Resonanzen zu erwarten. Sie sind aber nach dem vorher Gesagten nur zu erwarten für Geschoßenergien, die unterhalb des Potentialwalls liegen. Nun zeigt aber unsere Anregungskurve an Stickstoff, daß sehr wohl bei Energien, die höher liegen als der Potentialberg, Resonanzen auftreten können¹⁾.

Die Höhe des Potentialbergs ist experimentell nur ungenau bekannt. Definieren wir als Kernradius diejenige Entfernung vom Kernmittelpunkt, bei der sich Coulombkraft und Kernkraft das Gleichgewicht halten, so läßt sich bei bekanntem Radius die Höhe

1) Dasselbe hat W. Maurer, Ztschr. f. Phys. 107. S. 721. 1937, an $B^{10,11}(\alpha, n) N^{15,16}$ gefunden, doch zeigt die Anregungskurve nicht den ausschließlichen Resonanzcharakter.

V
3
2

1
9
3
8
XUM

des Potentialbergs berechnen. Als Radius der schwersten Kerne seien zwei Extremalwerte $9 \cdot 10^{-13}$ und $13 \cdot 10^{-13}$ cm angenommen, zwischen denen der nicht genau bekannte wahre Wert liegen dürfte. Rechnet man für diese beiden Werte die Radien von N^{14} , Al^{27} und A^{40} aus unter der Annahme, daß das Kernvolumen dem Atomgewicht proportional ist, so erhält man für α -Teilchen die Potentialberghöhen von N^{14} , Al^{27} und A^{40} zu 4,0 bzw. 5,4, 6,0 bzw. 8,2, 7,4 bzw. 10,1 MeV. Die (α, n) -Reaktion des Stickstoffs beginnt mit der ersten Resonanzstufe bei 5,08 MeV. Für beide Werte der Potentialberghöhe liegen also praktisch alle Resonanzen oberhalb des Potentialbergs. Bei Aluminium und Argon würden bei den kleinsten Werten der Potentialberghöhe noch einige Resonanzstufen oberhalb liegen, bei den größeren keine mehr. Die Umwandlung des Stickstoffs jedenfalls ist ein Beweis dafür, daß das Gamowsche Einkörpermodell des Kerns den Tatsachen nicht gerecht wird, denn ein Einzelteilchen kann im Kern keine höhere Anregungsstufe besitzen als der Höhe des Potentialwalls entspricht.

Der Kern als Ganzes kann also nach unseren Messungen scharfe Anregungsniveaus besitzen, deren Energie für ein einzelnes Teilchen im Kern oberhalb der Potentialschwelle liegen würde. Der Widerspruch, der darin liegt, wird umgangen, wenn man annimmt, daß die Energie des einfallenden Teilchens im Mittel gleichmäßig auf sämtliche Kernpartner verteilt wird. Diese Vorstellung hat Bohr¹⁾ formuliert. Ausgehend von der starken Wechselwirkung der Kernbestandteile, denen auch das in den Kern eingedrungene Teilchen unterworfen ist, gelangt man zu folgendem Bild:

Das ankommende α -Teilchen bildet mit dem beschossenen Kern einen Zwischenkern. Dieser Zwischenkern ist angeregt. Sein Energiegehalt ist größer als der des Grundzustandes. Keines der Teilchen dieses Kerns hat zunächst genügend Energie, um den Kern verlassen zu können. Erst nach genügend langer Zeit, die groß ist gegen die Zeit, die das α -Teilchen zum Durchqueren des Kerns brauchen würde, wird zufällig genügend Energie auf ein Teilchen übertragen, das dann den Kern verlassen kann. Dabei kann auf das Teilchen die gesamte verfügbare Energie übertragen werden oder nur ein Teil. Im letzten Fall bleibt der Restkern angeregt zurück und geht durch Ausstrahlung in den Grundzustand über. Es ist nach diesem Bild vernünftig, die beobachteten Resonanzstufen, d. h. die Anregungszustände nicht dem beschossenen Kern, sondern dem neugebildeten Zwischenkern zuzuordnen. Die Zahl der

1) N. Bohr, Nature 137. S. 344. 1936.

angeregten Zustände wird bei einem solchen Kernmodell — besonders bei höheren Atomgewichten — sehr groß sein.

Die Lebensdauer eines solchen angeregten Zustandes ist groß im Vergleich zu der Zeit, die das α -Teilchen zum Durchlaufen des Kerns nötig hätte. Wir dürfen also wegen des Zusammenhangs zwischen Lebensdauer und Termbreite eine beträchtliche Schärfe der Niveaus erwarten. In der Tat zeigen die Anregungskurven auch, daß die Breite eines Resonanzgebietes sehr klein sein muß.

Die Umwandlungswahrscheinlichkeit W enthält also außer dem Faktor W_E einen zweiten Faktor W_R , der die Wahrscheinlichkeit angibt, mit welcher ein Niveau des Zwischenkerns angeregt werden kann. W_R wird, außer von der Zahl der Niveaus, von deren Breite abhängen. Endlich ist noch eine dritte Größe W_T zu berücksichtigen, die die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Übergangs in den Grundzustand enthält, d. h. die Wahrscheinlichkeit, mit welcher beim Abbau des Zwischenkerns ein α -Teilchen, ein Neutron oder Proton emittiert wird. Wir haben also

$$(1) \quad W = W_E \cdot W_R \cdot W_T.$$

Der Charakter der Anregungskurven wird im wesentlichen durch W_R bestimmt.

Die rechnerische Behandlung eines solchen Kernmodells ist außerordentlich schwierig. Die bisherigen Ergebnisse [vgl. Bethe¹⁾] stimmen quantitativ nicht mit unseren Messungen überein. Es sei nur darauf hingewiesen, daß sich die berechneten und die gemessenen Termabstände der hier untersuchten Kerne um Größenordnungen unterscheiden. Bei F^{18} ist der gemessene mittlere Termabstand $1,7 \cdot 10^5$ eV, während der berechnete um 10^3 eV liegt. Es sollen daher im folgenden nur einige qualitative Folgerungen geprüft werden, die sich weitgehend unabhängig vom rechnerischen Ansatz ergeben:

a) Die Zahl der Anregungsniveaus innerhalb eines gegebenen Energieintervalls steigt mit wachsendem Atomgewicht an, oder, was dasselbe ist, die Termabstände werden kleiner.

b) Die Termdichte wird bei einem gegebenen Kern mit wachsender Anregungsenergie größer.

c) (α, n) - und (α, p) -Prozesse zeigen identische Resonanzstellen, weil die Zwischenkerne identisch sind. Daraus folgt, daß die Neutronenausbeute von der gleichzeitigen Möglichkeit einer Protonenemission abhängt und umgekehrt.

a) Es sei zunächst ein Vergleich der Zwischenkerne P^{31} und Ca^{44} durchgeführt. Aus den Tabellen 2 und 3 ergibt sich der mittlere

1) H. A. Bethe, Rev. Mod. Phys. 9. Nr. 2. 1937.

Termabstand bei P^{31} und Ca^{44} zu 0,24 bzw. 0,11 MeV. Das höhere Atomgewicht bedingt also eine größere Termdichte. Ein gegenteiliges Verhalten zeigen jedoch die Kerne F^{18} und P^{31} . F^{18} hat einen mittleren Termabstand von 0,16 MeV, während er bei P^{31} mit dem höheren Atomgewicht 0,24 MeV ist. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß für die Möglichkeit einer Termanregung gewisse Auswahlregeln gültig sein werden.

Das ankommende α -Teilchen mit dem Spin 0 besitze einen gewissen Bahndrehimpuls l , der Drehimpuls des beschossenen Kerns sei i , derjenige des Zwischenkerns I . Der resultierende Gesamtdrehimpuls von ankommendem Teilchen und getroffener Kern muß dann gleich I sein, d. h., es werden nur Terme des Zwischenkerns angeregt werden können, deren I der Bedingung

$$|i + l| = |I|$$

genügt. Da nun unterhalb der Potentialschwelle nur α -Teilchen in den Kern eindringen können, deren Bahndrehimpuls sehr klein ist, so ergibt diese Bedingung, daß auch nur Kernterme mit $I \sim i$ angeregt werden können. Kommen wir dagegen über die Potentialschwelle, so können auch α -Teilchen mit wesentlich größerem Bahndrehimpuls Umwandlungen verursachen und Terme mit entsprechenden I -Werten anregen. Dies drückt sich aber im Experiment so aus, daß oberhalb des Potentialbergs mehr Resonanzstellen gefunden werden als unterhalb. In der Tat liegt nun das ganze Resonanzgebiet bei Stickstoff oberhalb des Potentialwalls, bei Aluminium wahrscheinlich fast ganz unterhalb desselben. D. h. aber, daß bei P^{31} im Vergleich zu F^{18} viele Terme nicht beobachtbar sind. Dementsprechend würde also die Zahl der Energieniveaus im gleichen Energiegebiet bei P^{31} größer sein als bei F^{18} und der mittlere Abstand zweier Terme entsprechend kleiner.

Dieselbe Überlegung gilt natürlich für den Vergleich von F^{18} und Ca^{44} . Obwohl also auf Grund dieser Überlegungen die Termabstände kleiner werden sollten, so ist doch nicht zu erwarten, daß dadurch der eingangs erwähnte Unterschied zwischen experimentellen und theoretischen Werten überbrückt wird.

b) In den vierten Spalten der Tabellen 1–3 in C sind Mittelwerte der Termabstände als Funktion der Anregungsenergie des Zwischenkerns wiedergegeben. Theoretisch wird erwartet, daß mit steigender Anregungsenergie eines Kerns die Niveaudichte größer wird. Die Messungen zeigen dieses Verhalten bei allen drei Elementen ziemlich ausgeprägt, obwohl die Änderung der Anregungsenergie relativ klein ist. Man kann daraus schließen, daß die Termdichte

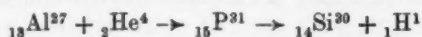
sehr stark mit zunehmender Energie wächst. Da nun die mittlere Anregungsenergie bei Ca^{44} wahrscheinlich kleiner ist als bei P^{31} , so würde also Ca^{44} im selben Energiegebiet wie P^{31} noch mehr Terme zeigen als hier beobachtet sind. Das Anwachsen der Term-dichte mit dem Atomgewicht tritt so noch deutlicher zutage.

c) Es sollen nun weiterhin die relativen Ausbeuten der drei Umwandlungen untersucht werden. Im gleichen Energiegebiet der α -Strahlen zwischen 6,2 und 6,7 MeV verhalten sich die Ausbeuten an N, Al und A, bezogen auf gleiche Zahl von Kernbegegnungen, wie 10:15:28. Die Energie der α -Strahlen ist dabei jeweils auf den ruhenden Schwerpunkt des Zwischenkerns bezogen. Die Wahr-scheinlichkeit W_E in Gl. (1) ist für Stickstoff nahe = 1, da das Energiegebiet oberhalb der Potentialschwelle liegt, für Argon dagegen sicher kleiner, da wir uns unterhalb der Potentialschwelle befinden. Nehmen wir bei Aluminium den höheren Wert 8,2 MeV für die Schwellenhöhe, so ist zwar W_E kleiner als 1, aber wegen des kleineren Abstandes von der Spitze des Potentialbergs immer noch größer als bei Argon. Die Zahl der gefundenen Stufen ist für N, Al und A 4, 3 und 3. Die Stufenbreite ist, soweit sie aus den Experimenten zu erschließen ist, nicht verschieden groß. Innerhalb der Grenzen, die die Messungen liefern, könnte sie jedoch variieren. Man würde dann erwarten, daß mit steigendem Atomgewicht die Niveaubreite kleiner wird. W_E wird dann ebenfalls kleiner. Der Anstieg in der Ausbeute von Stickstoff bis Argon kann also nicht davon herrühren, daß die Wahrscheinlichkeit $W_E \cdot W_R$ sehr stark zunimmt. Im Gegenteil wird $W_E \cdot W_R$ mit steigendem Atomgewicht eher kleiner, Argon sollte also bedeutend weniger Neutronen liefern als Stickstoff und Aluminium. Die wahrscheinlichste Deutung dieses Verhaltens liefert die Untersuchung des dritten Faktors W_T in Gl. (1). W_T enthält die Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein angeregter Zwischenkern ein Neutron, ein Proton und so weiter emittiert. Da nun Stickstoff und Aluminium weniger (α, n)-Prozesse liefern als Argon, trotzdem bei ihnen zumindest W_E größer ist, so muß bei F^{18} und P^{31} noch eine andere und zwar wahrscheinlichere Art des Abbaus existieren. Dies sind die bei beiden Elementen beobachteten (α, p)-Prozesse. Bei Argon ist ein (α, p)-Prozeß nach Pollard und Brasefield¹⁾ nicht nachweisbar. Beim Argon ist also nur ein Übergang unter Neutronenemission möglich, bei Stickstoff und Aluminium außerdem noch ein Protonenübergang. Diese Protonenübergänge sind wesentlich häufiger als Neutronenübergänge.

1) E. Pollard u. C. J. Brasefield, Phys. Rev. 51. S. 8. 1937.

Beim Aluminium beträgt in unserem Energieintervall nach Waring und Chang¹⁾ das Verzweigungsverhältnis von Protonen und Neutronen 5. Die Bildung eines bestimmten angeregten Zustandes des Zwischenkerns erfolgt demnach bei Stickstoff viel öfter als beim Argon, die Ausbeute an Neutronen ist dagegen kleiner, da der angeregte Zustand mit größerer Wahrscheinlichkeit unter Emission eines Protons abgebaut wird. Daß diese beiden Reaktionsmöglichkeiten konkurrieren, zeigen besonders deutlich die Messungen von Haxel²⁾ am Stickstoff. Hier nimmt die differentielle Ausbeute des (α, p) -Prozesses in dem Gebiet ab, in dem die (α, n) -Prozesse einsetzen.

Diese Überlegungen setzen voraus, daß die Anregungsstufen des Zwischenkerns beim (α, p) -Prozeß an denselben Stellen liegen. Es wurde schon vorher darauf hingewiesen, daß dies auf Grund der Bohrschen Vorstellungen zwingend ist, da ja beim (α, n) -Prozeß wie beim (α, p) -Prozeß derselbe Zwischenkern gebildet wird. Es ist daher zu erwarten, daß einerseits die Resonanzen beim (α, n) -Prozeß und andererseits diejenigen beim (α, p) -Prozeß bei denselben α -Strahlenenergien auftreten. Wir betrachten den am besten untersuchten Fall des Aluminiums. Hier sind bei der Reaktion



einerseits von Pose³⁾, andererseits von Chadwick und Constable⁴⁾ und Duncanson und Miller⁵⁾ Protonengruppen beobachtet worden, die nur mit bestimmten α -Energien angeregt werden können. Diese Energien, im Vergleich mit den Resonanzstufen, die von Waring und Chang gefunden worden sind, und den hier gemessenen zeigt die Tab. 4.

Tabelle 4

Reaktion	Resonanzenergie der α -Strahlen in MeV									
(α, p) Chadw. u. Const., Dunc. u. Miller	4,0	4,49	4,86	5,25	—	5,75	—	—	—	6,61
(α, n) Waring u. Chang	4,0	4,49	5,0	5,25	5,55	—	—	—	—	6,7
(α, n) eigene Messung	—	—	4,91	5,23	5,55	5,72	6,09	6,26	6,39	6,61

Man sieht, daß im allgemeinen die Resonanzstellen recht gut aufeinanderfallen. Einzelne (α, n) -Resonanzen fallen bei (α, p) aus.

1) I. R. S. Waring u. W. Y. Chang, a. a. O.

2) O. Haxel, a. a. O.

3) H. Pose, Phys. Ztschr. 30. S. 780. 1929.

4) J. Chadwick u. I. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. (A) 135. S. 48. 1932.

5) W. E. Duncanson u. H. Miller, Proc. Roy. Soc. (A) 146. S. 413. 1934.

Ob das reell ist oder ob die (α, p) -Resonanzen nicht aufgelöst sind, bleibt noch zu entscheiden.

Außer diesen Resonanzprotonengruppen sind noch weitere Protonen beobachtet worden, die bei jeder α -Energie aufzutreten scheinen, sofern letztere überhaupt eine Umwandlung möglich macht. Vom Standpunkt der eben entwickelten Anschauungen und unserer Versuche an den (α, n) -Prozessen, die zeigen, daß eine Umwandlung nur stattfindet, wenn ein möglicher diskreter Term des Zwischenkerns angeregt wird, sollten auch bei den (α, p) -Prozessen nur Resonanzprotonen auftreten. Man könnte den Grund dafür darin suchen, daß die Auflösung eng beieinander liegender Resonanzstellen experimentell nicht gelungen ist. Möglicherweise ist die Zahl der Terme beim (α, p) -Prozeß größer. Es sind deshalb simultane Messungen an (α, n) - und (α, p) -Prozessen über die Lage der Resonanzen und ihre relative Intensität von größter Wichtigkeit. Solche Messungen sind beabsichtigt.

In diesem Zusammenhang soll noch einmal auf die Frage eingegangen werden, ob bei jeder α -Energie ein angeregter Zwischenkern im Sinne der Bohrschen Vorstellungen gebildet werden kann. Waring und Chang finden bei ihren Messungen an dünnen Aluminiumschichten in dem Bereich zwischen 5,4 und 6,6 MeV α -Strahlenenergie eine kontinuierlich wachsende Ausbeute an Neutronen. Sie schließen daraus, daß der Zwischenkern von jedem α -Teilchen gebildet wird, das in den Kern eindringt. Resonanzanstiege sollten dann dadurch verursacht werden, daß eine sprunghafte Änderung in der Übergangswahrscheinlichkeit des Zwischenkerns unter Emission eines Neutrons oder Protons eintritt. Unsere Messungen zeigen in demselben Energiegebiet keine Anzeichen einer kontinuierlichen Ausbeute; es liegen dort vier scharfe Resonanzniveaus. Da die Homogenität unserer α -Strahlen besser ist, dürfte dieses kontinuierliche Ansteigen der Anregungskurve bei Waring und Chang auf mangelndes Auflösungsvermögen zurückzuführen sein. Es ist daher wohl richtiger, anzunehmen, daß der angeregte Zwischenkern nur innerhalb eines schmalen Energiebereiches der α -Strahlen gebildet werden kann. Die Breite dieses Bereiches ist gegeben durch die Breite des betreffenden Niveaus. Erst dann, wenn die Abstände benachbarter Niveaus nicht mehr groß gegen ihre Breite sind, können wir eine „kontinuierliche“ Ausbeute erwarten. Offensichtlich ist das bei den hier untersuchten Elementen noch nicht der Fall.

Auf die Ergebnisse bezüglich der Breite der Anregungsniveaus sei nur kurz hingewiesen. Unsere Messungen geben für die Resonanzbreite nur eine obere Grenze an, die bei den gegebenen Versuchs-

bedingungen bei etwa 50 kV liegt. Die wirklichen Breiten werden wesentlich kleiner sein. Das ergibt sich auch deutlich aus einer Arbeit von Hafstadt, Heydenberg und Tuve¹⁾, in der die Reaktion



untersucht wird. Fluor wird mit Protonen zwischen 200 und 1000 kV Energie beschossen und die Ausbeute an γ -Strahlen gemessen, die der angeregte Ne^{20} -Kern beim Übergang in den Grundzustand emittiert. Die gesamte Anregungsenergie von Ne^{20} liegt bei etwa 13 MeV. In der Anregungskurve zeigen sich Resonanzniveaus, die zum Teil nur etwa 4 kV Breite haben, das ist ungefähr die Inhomogenität der Protonen. Die Niveaubstände sind von der Größe von etwa 3—500 kV. Außerhalb der Resonanzgebiete ist die Ausbeute sehr klein. Da Ne^{20} dem hier untersuchten F^{19} in bezug auf Niveaubreite und Termabstände ähnlich sein wird, stehen diese Ergebnisse mit den unsrigen gut im Einklang.

Zusammenfassung

Mit den energiereichen α -Strahlen von ThC' werden die Anregungskurven der (α, n)-Umwandlungen von Stickstoff, Aluminium und Argon untersucht. Die Homogenität des Strahlenbündels ist genügend gut, um nahe beieinander liegende Resonanzstellen auflösen zu können. Der Nachweis der Neutronen geschieht in Proportionalzählrohren, die innen mit Bor ausgekleidet sind, wobei die Neutronen vorher in Paraffinschichten auf thermische Geschwindigkeit abgebremst werden.

Die Anregungskurven bestehen fast ausschließlich aus Resonanzgebieten. In den dazwischen liegenden Gebieten ist die Neutronenausbeute sehr klein. Für die Breite der Resonanzniveaus ergibt sich als obere Grenze etwa 50 kV. Es muß angenommen werden, daß die wirkliche Breite erheblich kleiner ausfällt. Die mittleren Niveaubstände liegen zwischen 100 und 300 kV. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß beim Stickstoff scharfe Resonanzen bei Energien auftreten, die über der Höhe der Potentialschwelle liegen. Dies spricht zugunsten der Vorstellung vom Zwischenkern, wie sie Bohr formuliert hat.

Beim Vergleich der experimentell gefundenen Termabstände mit theoretischen Werten ergibt sich keine Übereinstimmung. Die Tatsache, daß die Termabstände beim Aluminium nicht kleiner sind als

1) L. R. Hafstadt, N. P. Heydenberg u. M. A. Tuve, Phys. Rev. 49. S. 866. 1936.

beim Stickstoff, läßt sich auf Grund von Auswahlregeln verstehen, die die Möglichkeit der Niveauanregung bei dem aus Aluminium gebildeten Zwischenkern P^{31} einschränken.

Weiter wird ein Vergleich zwischen der (α, n) - und der (α, p) -Umwandlung des Aluminiums durchgeführt und gezeigt, daß in beiden Fällen häufig dieselben Resonanzstellen auftreten. Hieraus erklärt sich auch die größere Ausbeute bei Argon relativ zu Stickstoff, obwohl bei Stickstoff die Eindringwahrscheinlichkeit des α -Teilchens größer ist. Bei Argon existiert kein (α, p) -Prozeß, während bei Stickstoff der Abbau des angeregten Zwischenkerns viel häufiger durch Emission eines Protons als eines Neutrons geschieht.

Herrn Prof. Dr. Gerthsen danke ich für sein Interesse und die Bereitwilligkeit, mit der er diese Untersuchungen unterstützt hat. Ferner gilt mein Dank der Radiumchemie A.-G. in Frankfurt (Main) für die leihweise Überlassung eines Radiothorpräparats und der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth für die kostenlose Überlassung von Argon.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität, März 1938.

(Eingegangen 1. April 1938)

Dimensionsbetrachtungen zur Kontinuumsphysik **Von Reinhold Fürth**

(Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag)

1. In der Kontinuumsphysik wird bekanntlich angenommen, daß es „homogene Körper“ gibt, d. h. solche, die keine Struktur aufweisen. Das physikalische Verhalten eines solchen Körpers wird beherrscht durch Differentialgleichungen zwischen den beobachtbaren physikalischen Größen, den Koordinaten und der Zeit, in denen noch gewisse „Materialkonstanten“ enthalten sind, die für jeden aus dem gleichen Material hergestellten Körper unabhängig von seiner Gestalt und Größe den gleichen Wert haben sollen. Umgekehrt kann man jedoch daraus, daß ein Körper bei makroskopischer Betrachtung Differentialgleichungen der angegebenen Art genügt, noch nicht schließen, daß er im Sinne der Kontinuumtheorie homogen sei. In der Tat steht ja fest, daß alle Körper aus Molekülen und Atomen bestehen, also strukturiert sind. Dennoch läßt sich ihr makroskopisches Verhalten sehr gut durch Differentialgleichungen und Materialkonstanten beherrschen; die letzteren sind dann natürlich nicht „primärer Natur“, denn sie lassen sich aus anderen Konstanten, nämlich den Atom- und Molekülkonstanten auf Grund gewisser Formeln berechnen.

Es gibt also sicher physikalische Gesetze, die in ihrer mathematischen Darstellung durchaus den Charakter von Gesetzen der Kontinuumsphysik tragen. Es erhebt sich nun die Frage, ob ein solches Gleichungssystem wirklich als Ausdruck einer Kontinuumtheorie aufgefaßt werden kann, d. h. ob die darin enthaltenen Materialkonstanten einen homogenen Körper kennzeichnen oder ob man zum Verständnis der vorliegenden Erscheinung unbedingt eine verborgene räumliche oder zeitliche Struktur annehmen muß. Es zeigt sich, daß sich diese Frage in jedem einzelnen Falle leicht durch die Prüfung der physikalischen Dimension der „Materialkonstanten“ beantworten läßt. Da die betreffenden Überlegungen meines Wissens noch keine Darstellung gefunden haben, aber des Interesses nicht entbehren dürften, mögen sie im folgenden mitgeteilt werden.

Angeregt wurden diese Überlegungen durch die Beschäftigung mit einer von Zocher¹⁾ aufgestellten Theorie über das elastische

1) H. Zocher, Phys. Ztschr. 28. S. 790. 1927.

Verhalten flüssiger Kristalle, die dieser Forscher als „Kontinuumentheorie“ bezeichnet. Die nähere Betrachtung der für diese Theorie gültigen Differentialgleichung bezüglich der Dimension der darin enthaltenen Konstanten führte nämlich K. Sitte und mich zu dem Schlusse¹⁾, daß diese Konstante unmöglich im Rahmen einer Kontinuumentheorie sinnvoll gedeutet werden könne. Obzwar wir in der zitierten Arbeit diesen Punkt hinlänglich klar dargelegt zu haben meinten, hat doch Zoher in einer Entgegnung²⁾ die Stichhaltigkeit unserer Darlegungen angefochten. Dies hat mich dazu veranlaßt, diese Überlegungen zu erweitern und auf das Gesamtgebiet der Physik auszudehnen, wobei sich, wie im folgenden gezeigt werden wird, ihre Allgemeingültigkeit herausgestellt hat.

2. Wir beginnen mit der Betrachtung der Gesetze, welche diejenigen reversiblen, mechanischen Erscheinungen beherrschen, die sich im Innern eines homogenen Körpers abspielen. Die darin enthaltenen Konstanten bestimmen die Elastizitäts- und Festigkeitseigenschaften der betreffenden Materialien. Da diese Konstanten von der Größe der Deformation unabhängig sein sollen, müssen sie dem undeformierten Körper eigen sein und daher wegen der angenommenen Homogenität desselben von der Dimension einer „Dichte“ sein, d. h. gleich einer in einem Volumenteil des Körpers enthaltenen „Menge“ gebrochen durch dieses Volumen. Da die Gleichungen ferner stets auf ein Koordinatensystem bezogen werden können, in dem der undeformierte Körper ruht, kommen als solche „Mengen“ nur die Masse m und die Energie E in Frage. Die einzigen Dimensionen, die also für die hier betrachteten Materialkonstanten zulässig sind, sind die „Massendichte“ ρ und die „Energiedichte“ ϵ .

In der Tat kann man sich sofort überzeugen, daß die Größen: Elastizitätsmodul, Torsionsmodul, Zerreißfestigkeit, Bruchfestigkeit, Zerdrehungsfestigkeit die Dimension ϵ , die Kompressibilität die Dimension ϵ^{-1} und die Härte die Dimension $\epsilon^{1/2}$ haben; das sind neben der gewöhnlichen Massendichte ρ alle Konstanten, die zur oben gekennzeichneten Kategorie gehören.

Gehen wir nun zu den Erscheinungen über, die sich an der Oberfläche eines homogenen Körpers abspielen, so lehrt eine der oben angestellten analoge Betrachtung, daß die betreffenden Materialkonstanten die Dimension einer „Flächendichte“ und zwar entweder einer „Massenflächendichte“ σ oder einer „Energieflächendichte“ η

1) R. Fürth und K. Sitte, Ann. d. Phys. [5] 30. S. 388. 1937.

2) H. Zoher, Ann. d. Phys. [5] 31. S. 570. 1938.

haben müssen. Zu den letzteren gehört z.B. die Oberflächenspannung. Ebenso müssen für Erscheinungen, die sich an Kanten homogener Körper abspielen, Konstanten von der Dimension einer „linearen Dichte“ gelten.

Wir bemerken noch, daß die Größen $\sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}}$ und $\sqrt{\frac{\eta}{\varphi}}$ die Dimension einer Geschwindigkeit γ haben. In der Tat gibt es Materialkonstanten von dieser Dimension, nämlich die Geschwindigkeit der Wellenausbreitung im Innern und an der Oberfläche homogener Körper.

Für Erscheinungen, die den Charakter der Irreversibilität tragen, müssen Gesetze gelten, in denen Materialkonstanten auftreten, die in ihren Dimensionsformeln auch noch die Zeit t enthalten, denn kennzeichnend für jeden nicht umkehrbaren Vorgang ist eine gewisse „Relaxationszeit“ τ . Nun sieht man sogleich, daß sich aus den Dimensionen ρ , ε und τ durch Kombination die Dimensionen Länge, Zeit und Masse gewinnen lassen, aus denen sich bekanntlich die Dimensionen aller mechanischen Größen ergeben. Das oben entwickelte Kriterium läßt sich also in diesem Falle nicht in vollem Umfang anwenden. Das einzige, was sich hier sagen läßt, ist vielmehr, daß die Materialkonstanten der Kontinuumtheorie, die sich auf solche nicht umkehrbare Vorgänge beziehen, jedenfalls nicht *allein* aus ρ und ε zusammengesetzt sein können, sondern notwendig auch noch τ enthalten müssen. Insbesondere darf also auch in den entsprechenden Kontinuumgesetzen keine dimensionslose Materialkonstante auftreten.

Die wichtigsten, nicht umkehrbaren mechanischen Vorgänge sind die Reibung und die Diffusion, die wir nun einer kurzen Sichtung unterziehen. Die innere Reibung ist gekennzeichnet durch die Zähigkeit, eine Konstante, die die Dimension $\varepsilon \cdot \tau$ hat, also den oben ausgesprochenen Forderungen entspricht. Der sogenannte „Reibungskoeffizient“ fester Körper aneinander jedoch, der in dem Coulombschen Reibungsgesetz auftritt, ist eine dimensionslose Zahl. Gemäß dem oben Gesagten kann also dieses Gesetz nicht erklärt werden, wenn man die aneinander vorübergleitenden Körper als homogen ansieht; man muß ihnen vielmehr eine Struktur und zwar eine Oberflächenstruktur zuschreiben. In der Tat kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die gleitende Reibung im wesentlichen durch die Rauigkeit der gleitenden Flächen bedingt ist.

Die Diffusion wird bekanntlich durch den Diffusionskoeffizienten gekennzeichnet, der von der Dimension $l^2 t^{-1} = \gamma \cdot \tau^{-1} = \varepsilon^{1/2} \cdot \rho^{1/2} \cdot \tau^{-1}$ ist. Unser Kriterium spricht also nicht gegen die Kontinuumauf-

fassung eines Diffusionsvorganges, der der Fickschen Diffusionsgleichung genügt.

3. In 2. wurde stillschweigend angenommen, daß der betrachtete Körper isotrop sei. Man sieht jedoch leicht, daß die dort angestellten Betrachtungen auch für den anisotropen Körper Geltung haben. Denn ein solcher ist ja von einem isotropen Körper nur durch das Bestehen gewisser ausgezeichneten Richtungen verschieden, deren gegenseitige Winkel dimensionslose Zahlen sind. An die Stelle der skalaren Materialkonstanten von 2. treten dann entsprechende Tensoren, deren skalare Komponenten die Dimensionen ρ oder ϵ haben müssen. In der Tat kann man sich überzeugen, daß die in der Elastizitätstheorie der Kristalle auftretenden Materialkonstanten dieser Forderung genügen.

Die flüssigen Kristalle oder kristallinen Flüssigkeiten teilt man bekanntlich in die „nematischen“ und die „smektischen“ ein. Während für die letzteren das Bestehen einer Schichtenstruktur von niemandem bezweifelt worden ist, wird von manchen Forschern den ersteren eine Struktur abgesprochen und sie werden als homogene, anisotrope Körper aufgefaßt. Wenn diese Auffassung richtig ist, dann muß sich das elastische Verhalten dieser Körper durch Materialkonstanten von der Dimension ρ und ϵ kennzeichnen lassen.

Nach Zocher gilt nun für das Drehmoment D zwischen den Endflächen einer um den Winkel φ tordierten zylindrischen Schicht von der Dicke x und dem Querschnitt q aus einer nematischen Substanz, deren Achsenrichtung ursprünglich in allen Volumenelementen der ganzen Schicht untereinander parallel und parallel zu den Endflächen war, die Formel: $D = K_t q \frac{\varphi}{x}$, worin K_t eine Materialkonstante sein soll. Analoge Gleichungen gelten für die elastischen Verbiegungen einer solchen Schicht. Man sieht, daß die Konstante K_t die Dimension einer Kraft oder einer Energie/Länge hat, also unserer Forderung nicht genügt. Das gleiche gilt für die zwei weiteren Konstanten, die Zocher mit K_s und K_d bezeichnet. Entweder ist also der Zochersche Ansatz unrichtig oder die auf ihn aufgebaute Theorie ist eine „Pseudokontinuumentheorie“, die sich nur durch die Annahme einer räumlichen Struktur der Substanz sinnvoll deuten läßt.

In der eingangs zitierten Arbeit haben sich Sitte und ich für die zweite dieser Möglichkeiten entschieden unter Berufung auf die Tatsache, daß dieselbe Differentialgleichung, die Zocher aus seinem Ansatz ableitet auch, wie van Wyk¹⁾ gezeigt hat, aus der Schwarm-

1) A. van Wyk, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 879. 1929.

theorie der flüssigen Kristalle hergeleitet werden kann, die auf der Annahme beruht, daß diese Substanzen eine räumliche Struktur aufweisen, indem sie sich aus „Schwärmen“ von einem bestimmten mittleren Volumen v aufbauen. In der van Wykschen Theorie erscheint die Zochersche Konstante K , als Quotient zweier anderer Konstanten, von denen eine mit dem erwähnten v identisch ist. Sowie aber eine Lineardimension, der Schwarmdurchmesser $v^{1/2}$, zur Verfügung steht, kann die Zochersche Konstante sehr wohl aus diesem und einer Elastizitätskonstanten von der Dimension ε aufgebaut werden.

Man kann noch auf Grund einer anderen Überlegung einsehen, daß die Zochersche Theorie eine „Pseudokontinuumtheorie“ ist und daher unser Dimensionskriterium auch im Falle der flüssigen Kristalle zu Recht besteht. Nach Zocher sollen nämlich diese Substanzen keine Schubfestigkeit besitzen. Die oben betrachtete Torsion kann also nicht dadurch zustande kommen, daß jede infinitesimale Schicht der Dicke dx als Ganzes eine Drehung um eine Achse erfährt. (Dies wäre übrigens, wie Zocher selbst bemerkt, mit dem Ansatz, wonach D mit q proportional sein soll, nicht verträglich.) Es soll vielmehr jedes Volumenelement der Schicht eine Drehung um den gleichen Winkel um eine durch das Element gehende Achse erfahren. Eine solche Bewegung eines Kontinuums ist aber kinematisch unvorstellbar, wenn die erwähnten „Volumenelemente“ nicht eine bestimmte, endliche Größe haben. Damit ist aber schon eine Struktur zugegeben; die „Volumenelemente“ sind nichts anderes als die oben betrachteten Schwärme.

4. Wir gehen nun einen Schritt weiter, indem wir als beobachtbare physikalische Größe noch die Temperatur T hinzunehmen. Messen wir die Temperatur in der üblichen Weise mit einem materiellen, makroskopischen Thermometer, so müssen wir der Tatsache Rechnung tragen, daß zur Festlegung der Temperaturskalen gewisse für bestimmte Materialien bestehende „charakteristische Temperaturen“ ϑ benützt werden. (Für die Kelvinskala genügt bekanntlich eine solche Temperatur, nämlich der normale Schmelzpunkt des Eises.) Dies bedingt, daß in den Gleichungen der Kontinuumphysik, die das thermisch-mechanische Verhalten eines homogenen Körpers beherrschen, Materialkonstanten auftreten, die in ihrer Dimensionsformel außer den unter 2. und 3. betrachteten Größen auch noch ϑ enthalten können.

Daß wirklich keine anderen Dimensionen auftreten, davon kann man sich leicht überzeugen. Wir beginnen mit den Materialkonstanten, die sich auf reversible Vorgänge beziehen. Wir finden hier

zunächst Materialkonstanten von der Dimension ϑ , wie die verschiedenen Übergangstemperaturen, die kritische Temperatur usw. Die spezifischen Wärmen und die Nernstsche chemische Konstante haben die Dimension $\varepsilon \cdot \rho^{-1} \cdot \vartheta^{-1}$. Die Übergangswärmen, Wärmetönungen, Lösungswärme, Verdünnungswärme usw. haben die Dimension $\varepsilon \cdot \rho^{-1}$, die Gleichgewichtsdrucke die Dimension ε . Die Ausdehnungskoeffizienten haben die Dimension ϑ^{-1} , die Gaskonstante die Dimension $\varepsilon \cdot \rho^{-1} \cdot \vartheta^{-1}$. Schreibt man schließlich die Zustandsgleichung eines homogenen Körpers in der Form

$$p = \sum_{ik} a_{ik} \rho^i T^k,$$

worin p den Druck oder eine Komponente des elastischen Spannungstensors bedeutet, dann setzen sich die Dimensionen der Materialkonstanten a_{ik} offensichtlich aus denen von p , ρ und T , also aus ε , ρ , ϑ zusammen.

Bekanntlich erweisen sich ja die meisten „Materialkonstanten“ ξ in Wirklichkeit als Funktionen des Druckes (oder der elastischen Spannungen) und der Temperatur. Schreibt man diese Funktionen wieder in der Form einer Entwicklung

$$\xi = \sum_{ik} b_{ik} p^i \cdot T^k,$$

so erkennt man, daß die Dimensionen der wahren Materialkonstanten b_{ik} sich wieder nur aus denen von ξ , p und T und daher letzten Endes wieder nur aus ε , ρ und ϑ aufbauen, womit unsere Behauptung auch für diese sehr allgemeine Type von Materialkonstanten allgemein bewiesen ist.

Von irreversiblen Vorgängen kommen hier die Erscheinungen der Reibung und der Wärmeleitung in Betracht. Was die ersteren betrifft, so werden die durch sie bewirkten thermischen Veränderungen vollkommen durch die mechanischen beherrscht, die wir bereits unter 2. besprochen haben; hierzu ist also nichts hinzuzufügen. Die Wärmeleitung im Innern homogener Körper wird gemäß der Fourierschen Theorie durch die „Wärmeleitfähigkeit“ beschrieben, deren Dimension gleich $\varepsilon \cdot \vartheta^{-1} \cdot \frac{l^2}{t}$ ist. Der zweite Faktor hierin hat die Dimension des Diffusionskoeffizienten. Nach dem für irreversible Vorgänge entwickelten Kriterium kann demnach nur soviel geschlossen werden, daß die Fouriersche Theorie der Wärmeleitung nicht gegen die Kontinuumauffassung dieses Vorganges spricht. Die Erscheinung des Wärmeüberganges durch die Grenzfläche zweier einander berührender, homogener Körper ist

durch die sogenannte „Wärmetübergangszahl“ gekennzeichnet, deren Dimension gleich $\eta \cdot \tau^{-1} \cdot \vartheta^{-1}$ ist. Hier brauchen wir also zum Verständnis des Vorganges nicht wie bei der äußeren Reibung eine Struktur der Oberfläche anzunehmen.

Wir bemerken schließlich noch, daß man auf Grund der Tatsache, daß es eine *universelle* Gaskonstante gibt, die Größen ϑ aus den Dimensionsformeln der Materialkonstanten eliminieren und durch R , ρ , ϵ und dimensionslose Zahlenkonstanten ausdrücken kann.

5. Wir gehen nun zur Besprechung der Materialkonstanten über, die das magnetische und elektrische Verhalten der homogenen Körper in der Kontinuumphysik kennzeichnen. Wir dürfen hier natürlich nicht wie es im CGS-System geschieht, die Dimensionen der elektrischen und magnetischen Größen auf die mechanischen zurückführen, indem wir willkürlich die Konstanten im Coulombschen Gesetz dimensionslos ansetzen. Wir müssen vielmehr für die magnetischen und auch für die elektrischen Größen je eine neue Dimension einführen. Aus Gründen, deren Zweckmäßigkeit sich sogleich erweisen wird, wählen wir hierfür die magnetische Polarisierung μ und die elektrische Polarisierung δ . Aus μ , δ und den Dimensionen der mechanischen Größen lassen sich offenbar die aller anderen elektromagnetischen Größen aufbauen.

Auf Grund der unter 2. angestellten Überlegung werden wir auch für die elektrischen und die magnetischen Materialkonstanten, die sich auf reversible Vorgänge beziehen, die Dimension einer verallgemeinerten Dichte vorzuschreiben haben. Wir stellen zunächst fest, daß es permanent magnetische Körper gibt. Wenn sie homogen auch in bezug auf die magnetischen Eigenschaften sein sollen, so müssen sie homogen magnetisiert sein, d. h. im ganzen Innern müssen alle Komponenten der magnetischen Polarisierung konstant sein. Nun hat aber μ gerade den Charakter einer „Dichte“ (magnetisches Moment pro Volumeneinheit); wir werden also nicht fehlgehen, wenn wir außer ρ und ϵ auch noch μ als Aufbauelement für die Dimensionen der magnetischen Materialkonstanten homogener Körper zulassen. Auf Grund der Analogie zwischen elektrischen und magnetischen Feldern, die sich aus dem gleichen Bau der entsprechenden Differentialgleichungen ergibt, werden wir entsprechend als Aufbauelemente für die Dimensionen der elektrischen Materialkonstanten ρ , ϵ und δ zulassen.

Es wäre verfehlt, wenn man auch noch die Dimension einer Ladungsdichte zu diesen Dichtedimensionen hinzuziehen wollte. Denn man kann ohne weiteres zeigen, daß in einem homogenen und homogen elektrisch polarisierten Körper die räumliche Ladungsdichte verschwinden muß. Die „Flächenladungsdichte“ ω an der

Oberfläche des Körpers kann jedoch nicht überall verschwinden, was aus der bekannten Beziehung zwischen ω und der Flächendivergenz des Maxwell'schen Vektors \mathfrak{D} folgt. Aus der gleichen Beziehung entnehmen wir ferner, daß ω und δ die gleiche Dimension haben.

Es erhellt zunächst aus den Definitionen unmittelbar, daß magnetische Permeabilität und Suszeptibilität die gleiche Dimension haben. Aus der bekannten Beziehung für die magnetische Energiedichte folgt unter Benützung dieser Tatsache sogleich für die Dimension dieser Größen: $\mu^2 \cdot \varepsilon^{-1}$, im Einklang mit unserer Forderung. Analog folgt für die Dimension der Dielektrizitätskonstante: $\delta^2 \cdot \varepsilon^{-1}$. Die magnetischen Materialkonstanten: Sättigungsmagnetisierung und Remanenz haben die Dimension μ , die Koerzitivkraft die Dimension $\varepsilon \cdot \mu^{-1}$.

Für die Erscheinungen, die sich an der Oberfläche, bzw. der Grenzfläche zweier homogener Körper abspielen, wird man natürlich statt der räumlichen Energiedichte ε wieder die Flächenenergiedichte μ als Aufbauelement der Dimensionsformeln der entsprechenden Materialkonstanten zu fordern haben; hierzu kommt nach dem oben Gesagten sicher noch die Flächenladungsdichte ω . Nun hat das Potential die Dimension Energie: Ladung oder $\eta \cdot \omega^{-1}$. Potentialdifferenzen an der Grenzfläche zweier sich berührender homogener Körper sind also im Sinne der Kontinuums-theorie zulässige Materialkonstanten. In der Tat treten solche Konstanten auf, wie z. B. die Voltpotentiale, die elektrochemischen Potentiale usw.

Die thermomagnetischen und die thermoelektrischen Erscheinungen werden durch Materialkonstanten gekennzeichnet sein, die außer den eben besprochenen Dimensionen noch die einer charakteristischen Temperatur ϑ enthalten können. So hat der Curie'sche Umwandlungspunkt die Dimension ϑ , die „Thermospannung“ die Dimension: Potential $\cdot \vartheta^{-1}$. Ferner hängen bekanntlich alle elektrischen und magnetischen „Materialkonstanten“ noch von der Temperatur ab. Die durch diese Funktionsbeziehungen hereingebrachten neuen wirklichen Materialkonstanten enthalten wieder in ihren Dimensionen außer den oben betrachteten nur noch ϑ , wie auf Grund einer Überlegung, die der unter 4. angestellten völlig analog ist, bewiesen werden kann.

Genau so beweist man auch, daß durch die Funktionsbeziehungen, die die Abhängigkeit der elektrischen und magnetischen Größen vom Druck oder den elastischen Spannungen ausdrücken wieder nur Konstanten eingeführt werden können, die außer den Dimensionen dieser Größen selbst noch ε enthalten. Schließlich folgt auf die gleiche Weise, daß die Funktionsbeziehungen,

die die Abhängigkeit irgendwelcher scheinbarer Stoffkonstanten von der elektrischen oder magnetischen Polarisation ausdrücken, nur solche neue wahre Konstanten einführen können, die außer den Dimensionen der scheinbaren Konstanten noch μ bzw. δ enthalten.

Von irreversiblen elektromagnetischen Erscheinungen kommt im wesentlichen wohl nur die elektrische Stromleitung in Betracht. Die diese Erscheinung beherrschende Gesetzmäßigkeit drückt sich durch eine Funktionsbeziehung zwischen der Stromdichte u und der elektrischen Feldstärke f aus, die man in der Form der folgenden Entwicklung schreiben kann:

$$u = \sum_{i=1}^{\infty} c_i f^i,$$

worin die Koeffizienten c_i Materialkonstanten sind. Da nun u die Dimension $\delta \cdot \tau^{-1}$ und f die Dimension $\varepsilon \cdot \delta^{-1}$ hat, ist die Dimension von c_i gleich $\delta^{i+1} \cdot \varepsilon^{-i} \cdot \tau^{-1}$; c_1 , die gewöhnliche Ohmsche Leitfähigkeit hat die Dimension $\delta^2 \cdot \varepsilon^{-1} \cdot \tau^{-1}$. Wie man sieht enthalten alle diese Größen außer δ und ε nur noch eine Relaxationszeit τ , entsprechen also unseren allgemeinen Forderungen an eine für einen irreversiblen elektrischen Vorgang innerhalb der Kontinuumsphysik geltende Gesetzmäßigkeit. Über die Abhängigkeit dieser Größen von der Temperatur und vom Druck gilt das oben Gesagte.

6. Für das optische Verhalten der homogenen Körper im Rahmen der Kontinuumsphysik müssen offenbar ebenfalls die vorhergehenden Entwicklungen gelten. Nun ist für einen isotropen, homogenen, durchsichtigen Körper zunächst das Bestehen einer bestimmten Lichtgeschwindigkeit als Materialkonstanten kennzeichnend. Dies ist mit unseren Forderungen im Einklang, da die Größe $\gamma = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}}$, wie bereits unter 2. erörtert wurde, die Dimension einer Geschwindigkeit hat. Da nun für den „absolut homogenen und isotropen Körper“, nämlich den leeren Raum die universelle Lichtgeschwindigkeit c gilt, können wir die Größen γ auf c und dimensionslose Zahlenkonstanten, die Brechungsquotienten, reduzieren. Für die optisch anisotropen, homogenen Körper gilt im wesentlichen das Gleiche, es treten nur an die Stelle der skalaren Brechungsquotienten entsprechende Tensoren.

Der Lichtdurchgang durch absorbierende Körper ist ein irreversibler Vorgang und es soll daher hier gemäß dem früher über solche Phänomene Gesagten eine Relaxationszeit τ auftreten. In der Tat hat die diese Erscheinung nach der Kontinuumsauffassung regelnde Materialkonstante, der Extinktionskoeffizient, die Dimension $\gamma^{-1} \cdot \tau^{-1}$.

Ein weiterer irreversibler optischer Vorgang, der sich auf die Oberfläche eines homogenen Körpers bezieht, ist die Strahlungsemission. Er läßt sich durch eine Funktionsbeziehung zwischen der Energiestromdichte J der Strahlung an der Körperoberfläche und der Temperatur T darstellen, die man in der Form der Entwicklung

$$J = \sum_i k_i T^i$$

schreiben kann, worin die Koeffizienten k_i Materialkonstanten sind. Da J die Dimension $\eta \cdot \tau^{-1}$ hat, hat k_i die Dimension $\eta \cdot \tau^{-1} \cdot \vartheta^{-i}$, im Einklang mit unseren allgemeinen Forderungen.

Daß wir mit diesen Dimensionen unser Auslangen im Bereiche der Optik nicht finden, erhellt sogleich aus der Tatsache, daß die eben betrachteten Größen: Brechungsquotient, Extinktionskoeffizient, Strahlungskonstanten usw. noch von der Schwingungszahl des Lichtes abhängen. Daraus folgt, daß in die Dimensionen der Materialkonstanten, die die Gesetze dieser Abhängigkeiten regeln, außer den oben betrachteten Dimensionen noch die Dimension einer Frequenz ν eintreten muß. Das heißt aber, daß wir, um von diesen Erscheinungen Rechenschaft geben zu können, den Körpern eine „zeitliche Struktur“ zuschreiben müssen, die wohl in nichts anderem als einer verborgenen, periodischen Bewegung innerhalb des Körpers bestehen kann. Dadurch ist aber bereits eine Inhomogenität bzw. eine räumliche Struktur bedingt, die Kontinuumpophysik versagt also zur Erklärung dieser Erscheinungen. Nach der Atomphysik besteht die erwähnte Periodizität bekanntlich in der periodischen Bewegung der Elektronen in den Atomen, bzw. der Atomkerne im Verbande eines Moleküls oder eines Kristallgitters.

Weitere Materialkonstanten, in deren Dimensionen die charakteristische Frequenz ν vorkommt, sind die folgenden: Die Frequenzen der Linien in den Emissions- und Absorptionsspektren, die Grenzfrequenzen der kontinuierlichen Emissions- und Absorptionsspektren, die Frequenzen der „Reststrahlen“, die Grenzfrequenzen des lichtelektrischen Effektes usw., die alle die Dimension ν haben, ferner die spezifische Drehung optisch aktiver Substanzen, die die Dimension $\gamma^{-1} \cdot \nu$ hat und die Konstanten, die die Dispersion dieser Drehung zum Ausdruck bringen.

Was die Abhängigkeit der besprochenen optischen „Konstanten“ von Temperatur, Druck, elektrischer und magnetischer Feldstärke anlangt, kann auf die Entwicklungen in den vorhergehenden Abschnitten verwiesen werden. Schließlich folgt aus der Tatsache, daß die Strahlungsintensität die Dimension $\varepsilon \cdot c = \varepsilon^{1/2} \cdot \varrho^{-1/2}$ hat, daß

in allen Funktionsbeziehungen, die die Abhängigkeit irgendeiner der bisher besprochenen Materialkonstanten von der Strahlungsintensität zum Ausdrucke bringen, wieder nur Konstanten vorkommen können, die außer der Dimension dieser „scheinbaren“ Konstanten noch die Dimension ε und ρ enthalten.

7. Zum Schlusse mögen noch einige Worte über die Gravitation gesagt werden. Die Dimension der Newtonschen Gravitationskonstanten kann entweder in der Form $\rho^{-1} \cdot \nu^2$ oder in der Form $\rho^{-1} \cdot c^2 \cdot \lambda^{-2} = \varepsilon \cdot \rho^{-2} \cdot \lambda^{-2}$ geschrieben werden. Wir sehen hieraus, daß auf alle Fälle eine „Erklärung“ der Gravitationserscheinungen auf Grund einer Ätherkontinuumtheorie unmöglich ist, wenn wir nicht als Zusatzannahme das Bestehen einer universellen Frequenz ν oder einer universellen Länge λ hinzunehmen. Die erstere Annahme liegt der bekannten Theorie von Korn zugrunde, die der Materie eine „Pulsation“ von bestimmter Frequenz zuordnet und die Gravitation auf die Bjerknesschen, hydrodynamischen Fernkräfte zurückzuführen sucht. Die zweite Annahme führt im wesentlichen auf die Voraussetzung eines endlichen Weltradius, wie z. B. in der Einsteinschen Gravitationstheorie die ja eine typische Kontinuumtheorie ist. Die entsprechende Formel dieser Theorie, die den Weltradius λ mit der mittleren Massendichte ρ und der Lichtgeschwindigkeit c verbindet, ist bis auf den unwesentlichen Zahlenfaktor 4π mit der oben angegebenen identisch.

Wir bemerken schließlich, daß das Gravitationspotential die Dimension $\varepsilon \cdot \rho^{-1}$ hat, daß also die zur Darstellung der Abhängigkeit der im vorhergehenden besprochenen Materialkonstanten vom Gravitationspotential erforderlichen neuen Konstanten keine anderen Dimensionen enthalten, als die bisher betrachteten.

Prag, im März 1938.

(Eingegangen 30. März 1938)

Mischungswärmen von Dreistoffgemischen**Von V. Fischer**

(Mit 1 Abbildung)

Es werden allgemein geltende Differentialausdrücke für die Zustandsgrößen homogener Gemische abgeleitet. Diese Differentialausdrücke ergeben keine eindeutigen Lösungen. Als Beispiel wird eine mögliche Lösung für die Mischungswärmen des Dreistoffgemisches Äthylalkohol-Methylalkohol-Wasser aufgestellt. Unter Benutzung der Versuchswerte von Bose für die Mischungswärmen der Zweistoffgemische Äthylalkohol-Methylalkohol, Äthylalkohol-Wasser und Methylalkohol-Wasser wird daraus eine Isothermenschar für die Mischungswärmen des Dreistoffgemisches berechnet und in einem ebenen orthogonalem Koordinatensystem dargestellt.

Allgemeine Ableitungen

Es sei \bar{y}_f eine beliebige molare Zustandsgröße eines homogenen Dreistoffgemisches im Zustand f , wie z. B. die Mischungswärme, Mischungsentropie, Mischungskontraktion. Bezeichnen wir die drei Bestandteile des Gemisches durch die Zeiger 1, 2, 3, so sind die molaren Zustandsgrößen dieser Bestandteile im Gemisch \bar{y}_{f_1} , \bar{y}_{f_2} , \bar{y}_{f_3} . Dann gilt, wenn wir für die Molkonzentrationen z_{f_1} , z_{f_2} , z_{f_3} setzen,

$$(1) \quad \bar{y}_f = z_{f_1} \bar{y}_{f_1} + z_{f_2} \bar{y}_{f_2} + z_{f_3} \bar{y}_{f_3}.$$

Mit

$$(2) \quad \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_1}} \right)_{p, T, z_{f_2}} = \bar{y}_{f_1} - \bar{y}_{f_2}$$

und den zwei weiteren aus Gl. (2) durch zyklische Vertauschung folgenden Beziehungen ergibt sich aus Gl. (1)¹⁾

$$(3) \quad z_{f_1} \left(\frac{\partial \bar{y}_{f_1}}{\partial z_{f_1}} \right)_{p, T, z_{f_2}} + z_{f_2} \left(\frac{\partial \bar{y}_{f_2}}{\partial z_{f_1}} \right)_{p, T, z_{f_2}} + z_{f_3} \left(\frac{\partial \bar{y}_{f_3}}{\partial z_{f_1}} \right)_{p, T, z_{f_2}} = 0$$

und

$$(4) \quad \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_1}} \right)_{p, T, z_{f_2}} + \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_2}} \right)_{p, T, z_{f_2}} + \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_3}} \right)_{p, T, z_{f_2}} = 0$$

sowie

$$(5) \quad \left(\frac{\partial \bar{y}_{f_1}}{\partial z_{f_1}} \right)_{p, T, z_{f_2}} + \left(\frac{\partial \bar{y}_{f_1}}{\partial z_{f_2}} \right)_{p, T, z_{f_2}} + \left(\frac{\partial \bar{y}_{f_1}}{\partial z_{f_3}} \right)_{p, T, z_{f_2}} = 0$$

und die entsprechenden zwei Gleichungen für \bar{y}_{f_2} und \bar{y}_{f_3} .

1) Vgl. V. Fischer, Ztschr. f. Phys. 46. S. 441. 1928.

Ferner erhalten wir aus Gl. (1)¹⁾

$$(6) \quad \bar{y}_{f_1} = \bar{y}_f - z_{f_1} \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_1}} \right)_{p, T, z_{f_2}} - z_{f_2} \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_2}} \right)_{p, T, z_{f_1}}$$

$$(7) \quad \bar{y}_{f_2} = \bar{y}_f - z_{f_1} \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_1}} \right)_{p, T, z_{f_2}} - z_{f_2} \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_2}} \right)_{p, T, z_{f_1}}$$

$$(8) \quad \bar{y}_{f_3} = \bar{y}_f - z_{f_1} \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_1}} \right)_{p, T, z_{f_2}} - z_{f_2} \left(\frac{\partial \bar{y}_f}{\partial z_{f_2}} \right)_{p, T, z_{f_1}}$$

Nach Gl. (2) ist Gl. (4) für jede Funktion \bar{y}_f der Konzentrationen z_f erfüllt. Mit \bar{y}_f läßt sich \bar{y}_{f_1} , \bar{y}_{f_2} , \bar{y}_{f_3} aus den Gl. (6) bis (8) berechnen. Damit ist auch Gl. (3) erfüllt. Es läßt sich also auch aus Gl. (3) keine eindeutige Lösung für \bar{y}_f als Funktion der z_f ermitteln. Für die Gleichung von Duhem-Margules gilt als Sonderfall von Gl. (3) dasselbe.

Es bestehen für \bar{y}_f noch folgende drei Bedingungen: Wird eine der drei Konzentrationen gleich 1, so muß $\bar{y}_f = 0$ werden. Wird eine der Konzentrationen gleich 0, so muß der Ausdruck für \bar{y}_f in jenen für das verbleibende Zweistoffgemisch übergehen. Die Bestandteile des Gemisches können für die Zeiger 1, 2, 3 beliebig eingesetzt werden.

Verf. hat, ausgehend von Gl. (3), Ausdrücke für \bar{y}_{f_1} , \bar{y}_{f_2} , \bar{y}_{f_3} als Funktion der z_f aufgestellt und durch Einführung derselben in Gl. (1) für \bar{y}_f eine Funktion der z_f erhalten, die die drei vorgenannten Bedingungen erfüllt²⁾. Für Zweistoffgemische lautet sie, wenn die Größen v und n Funktionen von Temperatur und Druck bedeuten,

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{y}_f = 1,985 [z_{f_1} z_{f_2} (v_1 z_{f_1} + v_2 z_{f_2}) + (z_{f_1} z_{f_2})^2 (v'_1 z_{f_1} + v'_2 z_{f_2}) \\ - (n_1 z_{f_1} \ln n_{f_1} + n_2 z_{f_2} \ln n_{f_2})] \end{aligned} \right.$$

Nach den vorbergehenden Ausführungen stellt Gl. (9) keine eindeutige Lösung für \bar{y}_f dar, doch ergab sie für verschiedene Zweistoffgemische gute Übereinstimmung mit den Versuchswerten³⁾. Sind \bar{y}_f die Mischungsentropien, so bedeuten die logarithmischen Glieder in Gl. (9) für $n_1 = n_2 = 1$ das Gibbssche Paradoxon. Sie bedingen, daß die Isothermen der Mischungsentropien im p, z -Diagramm oder die Isobaren im T, z -Diagramm die Ordinatenachsen in den Koordinatenanfangspunkten tangieren. Bei den Mischungswärmen trifft

1) Vgl. V. Fischer, Ann. d. Phys. [5] 25. S. 735. 1936.

2) V. Fischer, Helv. Phys. Acta 6. S. 46. 1933.

3) V. Fischer, Forschg. Ing.-Wes. 6. S. 57. 1935; Ztschr. f. d. ges. Kältetechn. 43. S. 11. 1936.

dies im allgemeinen nicht zu. Für diese setzen wir daher in Gl. (9) $n_1 = n_2 = 0$. Wir erhalten damit für \bar{q}_f den folgenden Ausdruck, der für Dreistoffgemische die vorgenannten drei Bedingungen erfüllt.

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{q}_f &= 1,985 [z_f z_s (v_{12} z_f + v_{21} z_s) + (z_f z_s)^2 (v'_{12} z_f + v'_{21} z_s) \\ &+ z_f z_s (v_{23} z_s + v_{32} z_f) + (z_f z_s)^2 (v'_{23} z_s + v'_{32} z_f) \\ &+ z_f z_s (v_{31} z_s + v_{13} z_f) + (z_f z_s)^2 (v'_{31} z_s + v'_{13} z_f) \end{aligned} \right.$$

Mischungswärmen von Äthylalkohol-Methylalkohol-Wasser-Gemischen

Wir wollen Gl. (10) anwenden, um die molaren Mischungswärmen \bar{q}_f eines Äthylalkohol-Methylalkohol-Wasser-Gemisches zu berechnen. An Stelle der Zeiger 1, 2, 3 setzen wir für die drei Bestandteile a, m, w . Da nach Versuchen von Bose¹⁾ die Mischungswärmen des Zweistoffgemisches Äthylalkohol-Methylalkohol gleich null sind, werden in Gl. (10) $v_{am} = v_{ma} = v'_{am} = v'_{ma} = 0$. Gl. (10) vereinfacht sich dadurch zu

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{q}_f &= 1,985 [z_m z_w (v_{mw} z_m + v_{wm} z_w) + (z_m z_w)^2 (v'_{mw} z_m + v'_{wm} z_w) \\ &+ z_w z_a (v_{wa} z_a + v_{aw} z_w) + (z_w z_a)^2 (v'_{wa} z_w + v'_{aw} z_a)] \end{aligned} \right.$$

Von Bose sind Isothermen der Mischungswärmen von Methylalkohol-Wasser und Äthylalkohol-Wasser experimentell ermittelt worden¹⁾. Aus diesen Isothermen lassen sich die Werte von v und v' wie folgt bestimmen:

Mit $z_a = 0$ geht Gl. (11) über in die Gleichung für die molare Mischungswärme \bar{q}_{mw} von Methylalkohol-Wasser

$$(12) \quad \bar{q}_{mw} = 1,985 [z_m z_w (v_{mw} z_m + v_{wm} z_w) + (z_m z_w)^2 (v'_{mw} z_m + v'_{wm} z_w)].$$

Daraus ergibt sich

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \bar{q}_{mw}}{\partial z_m} &= 1,985 \{ v_{mw} z_m (3 z_w - 1) - v_{wm} z_w (3 z_m - 1) \\ &+ z_m z_w [v'_{mw} z_m (3 z_w - 2 z_m) - v'_{wm} z_w (3 z_m - 2 z_w)] \}. \end{aligned} \right.$$

Aus Gl. (13) folgt mit $\frac{\partial \bar{q}_{mw}}{\partial z_m} = 0$ ein Extremwert von \bar{q}_{mw} . Ferner erhalten wir aus Gl. (13)

$$(13a) \quad \left(\frac{\partial \bar{q}_{mw}}{\partial z_m} \right)_{z_m=0} = 1,985 v_{wm}$$

$$(13b) \quad \left(\frac{\partial \bar{q}_{mw}}{\partial z_m} \right)_{z_m=1} = -1,985 v_{mw}$$

Nach Gl. (13a) und (13b) bestimmen die Tangenten an die Endpunkte der Isotherme für \bar{q}_{mw} die Werte von v_{wm} und v_{mw} .

1) E. Bose, Ztschr. f. phys. Chemie 58. S. 585. 1907.

Aus Gl. (13) ergibt sich

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 \bar{q}_{mw}}{\partial z_m^2} = 1,985 \{v_{mw}(1 - 3z_m) + v'_{mw}(1 - 3z_w) \\ + v'_{mw} [3z_m z_w (1 - 3z_m) + z_m^2] + v'_{mw} [3z_m z_w (1 - 3z_w) + z_w^2]\}, \\ \frac{\partial^2 \bar{q}_{mw}}{\partial z_m^2} = 0 \end{cases}$$

Die Tangentenkonstruktion nach Gl. (13a) und (13b) läßt sich zur Bestimmung von v_{wm} und v_{mw} vermeiden. Bezeichnen wir die Mischungswärme, die auftritt, wenn wir 1 Mol Methylalkohol mit \bar{x}_w Mol Wasser mischen, mit \bar{Q}_{wm} , und wenn wir 1 Mol Wasser mit \bar{x}_m Mol Methylalkohol mischen, mit \bar{Q}_{mw} , so gilt¹⁾

$$(15) \quad \bar{Q}_{wm} = \frac{\bar{q}_{wm}}{z_m},$$

$$(16) \quad \bar{Q}_{mw} = \frac{\bar{q}_{mw}}{z_w}.$$

Für $\bar{x}_w = \infty$ wird $z_m = 0$ und nach Gl. (12) und (15)

$$(17) \quad (\bar{Q}_{wm})_{z_m=0} = 1,985 v_{wm}.$$

Für $\bar{x}_m = \infty$ wird $z_w = 0$ und nach Gl. (12) und (16)

$$(18) \quad (\bar{Q}_{mw})_{z_w=0} = 1,985 v_{mw}.$$

Die Isothermen der Mischungswärmen \bar{Q}_{wm} und \bar{Q}_{mw} lassen sich aus der Isotherme für die Mischungswärme \bar{q}_{mw} nach Gl. (15) und (16) bestimmen. Ihr Schnitt mit der Ordinatenachse durch $z_m = 0$ bzw. $z_w = 0$ gibt nach Gl. (17) und (18) die Werte von v_{wm} und v_{mw} . Diese beiden Werte können auch unmittelbar aus der Mischungswärme gemessen werden, die entsteht, wenn ein Mol des einen Bestandteiles mit einer sehr großen Menge des anderen Bestandteiles gemischt wird.

Ebenso wie v_{wm} und v_{mw} nach Gl. (15) bis (18) lassen sich auch die Werte von v'_{wm} und v'_{mw} aus einer gegebenen Isotherme für \bar{q}_{mw} berechnen. Wir setzen hierfür in Gl. (12)

$$(19) \quad \bar{q}'_{mw} = 1,985 z_m z_w (v_{mw} z_m + v_{wm} z_w),$$

$$(20) \quad \bar{q}''_{mw} = 1,985 (z_m z_w)^2 (v'_{mw} z_m + v'_{wm} z_w),$$

dann wird

$$(21) \quad \left(\frac{\bar{q}'_{mw}}{z_m} \right)_{z_m=0} = \left(\frac{\bar{q}_{mw}}{z_m} \right)_{z_m=0} = 1,985 v_{wm},$$

$$(22) \quad \left(\frac{\bar{q}''_{mw}}{z_m^2} \right)_{z_m=0} = \left(\frac{\bar{q}_{mw} - \bar{q}'_{mw}}{z_m^2} \right)_{z_m=0} = 1,985 v'_{wm}.$$

1) V. Fischer, a. a. O.

Entsprechende zwei Gleichungen geben für $z_w = 0$ die Werte von v_{mw} und v'_{mw} .

Das Verfahren läßt sich für beliebige Potenzen einer nach Gl. (12) fortschreitenden Reihe erweitern. Enthielte z. B. Gl. (12) noch

$$(23) \quad \bar{q}''_{mw} = (z_m z_w)^3 (v''_{mw} z_m + v'_{mw} z_w),$$

so ist

$$(24) \quad \left(\frac{\bar{q}''_{mw}}{z_m^3} \right)_{z_m=0} = \left(\frac{\bar{q}_{mw} - \bar{q}'_{mw} - \bar{q}''_{mw}}{z_m^3} \right)_{z_m=0} = 1,985 v'_{mw}.$$

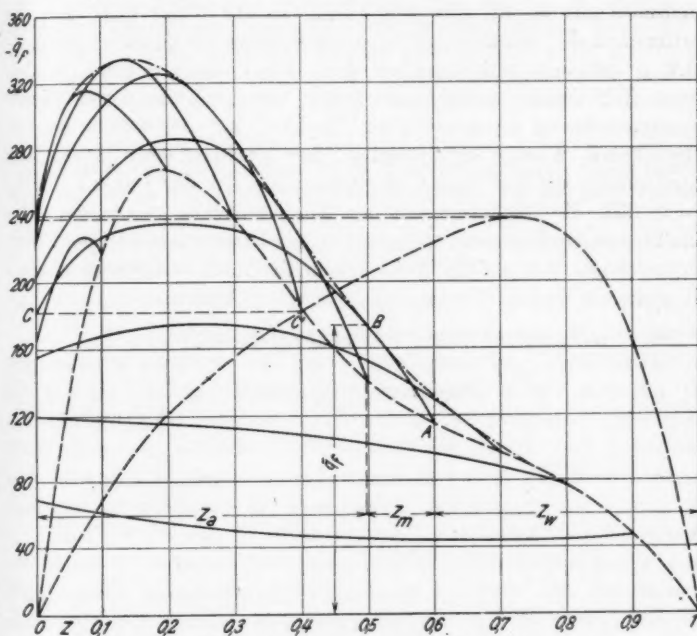


Abb. 1. Isothermen für 0° C
des Äthylalkohol-Methylalkohol-Wasser-Gemische im \bar{q} , z -Diagramm

Aus den Boseschen Isothermen bei 0° C für Methylalkohol-Wasser und Äthylalkohol-Wasser erhalten wir nun: $v_{mw} = -386$, $v_{wm} = -1200$, $v'_{mw} = 753$, $v'_{wm} = 2308$ und $v_{aw} = -267$, $v_{wa} = -1742$, $v'_{aw} = 1372$, $v'_{wa} = 4382$. Wir berechnen mit diesen Werten aus Gl. (12) die Mischungswärmen \bar{q}_f des Dreistoffgemisches Äthylalkohol-Methylalkohol-Wasser. Die sich daraus für \bar{q}_f ergebende Isothermenschar bei 0° C ist in Abb. 1 dargestellt in einem \bar{q} , z -Diagramm mit zwei Ordinatenachsen im Abstand 1 voneinander und den drei

Konzentrationen z_a , z_m , z_w als Abszissen. Die beiden gestrichelt gezeichneten Kurven sind die Isothermen des Zweistoffgemisches Äthylalkohol-Wasser und Methylalkohol-Wasser. Bei den einzelnen Isothermen des Dreistoffgemisches bleibt z_w unverändert. Es ändert sich von Isotherme zu Isotherme um 0,1. Betrachten wir z. B. die Isotherme für $z_w = 0,4 = \text{const}$, die von A über B nach C geht. Der Punkt A liegt auf der Isotherme für Äthylalkohol-Wasser. Es ist für ihn $z_w = 0,4$, $z_m = 0$, $z_a = 0,6$. Für den Punkt B ist $z_w = 0,4$, $z_m = 0,1$, $z_a = 0,5$. Wir erhalten für diese Zusammensetzung des Gemisches aus Gl. (12) $\bar{q}_f = -174 \text{ kcal}$. In der Weise setzt sich die Bestimmung der Isotherme für $z_w = 0,4 = \text{const}$ bis zu ihrem Schnittpunkt C mit der Ordinatenachse fort. Für C ist $z_w = 0,4$, $z_m = 0,6$, $z_a = 0$. Wir finden diesen Punkt daher, wenn wir durch den dieser Zusammensetzung entsprechenden Punkt C' auf der Isotherme für Äthylalkohol-Wasser eine Parallele zur Abszissenachse legen. Ihr Schnittpunkt mit der linken Ordinatenachse ist der Punkt C . Für $z_w = 0$ fällt die Isotherme mit der Abszissenachse zusammen. Die Einhüllende der Isothermenschar ist in das Diagramm strichpunktiert eingezeichnet. Auf gleiche Weise lassen sich auch Isothermenscharen mit gleichbleibenden Werten von z_m oder z_a bilden.

Berlin-Johannisthal, Pietschkerstraße 13.

(Eingegangen 5. April 1938)

Experimentelle Untersuchung der elektromagnetischen Wellen an dielektrischen Drähten

Von Emil Kašpar

(Mit 5 Abbildungen)

In diesem Artikel gebe ich die Ergebnisse der Versuche an, mittels deren die Entstehung und die Eigenschaften der elektromagnetischen Wellen an dielektrischen Drähten untersucht wurden; dieselben sind durch die Debye-Hondrossche (1) Theorie gegeben. Mit Hilfe der photographischen Registrierung und Automatisierung der Meßmethode wurden besonders folgende Ergebnisse gewonnen:

1. Bestätigung der Ergebnisse meiner früheren Arbeit von 1932 über die Entstehung und Eigenschaften der Welle 1. Ordnung fast im ganzen Bereiche der theoretischen Abhängigkeit der Drahtwellenlänge von der Luftwellenlänge (freie Welle).
2. Feststellung der Welle 2. Ordnung und ihrer Eigenschaften.
3. Bestimmung des Einflusses der Leitfähigkeit.

I. Einleitung

Die Haupteigenschaft der elektromagnetischen Wellen an dielektrischen Drähten ist die Abhängigkeit der Wellenlänge der Drahtwelle von der Wellenlänge der freien Welle (d. i. der Geschwindigkeit der Drahtwelle von der Schwingungszahl). Diese Abhängigkeit — in Abb. 2 für die Welle der 1. und 2. Ordnung angedeutet — ist der Hauptgegenstand fast aller auf diesem Gebiete bis jetzt ausgeführten experimentellen Arbeiten.

H. Zahn (2) war der erste (im Jahre 1915), der diese Erregungen festzustellen versucht hat. Als Ultrakurzwelligensender hat er einen Funksender (gedämpfte Schwingungen) benützt. Da die Messung Schwingungen absolut konstanter Energie und Frequenz erfordert, kann man seine Versuche nur für einen qualitativen Beweis der Existenz der obengenannten Wellen halten.

Schriever (3) (im Jahre 1920) konnte unter Benutzung der ungedämpften Barkhausen-Kurz-Schwingungen seine Messungen schon quantitativ durchführen. Seine Messungen aber bestätigen die theoretische Abhängigkeit nur teilweise und zwar für Wellenlängen, die nahe der oberen Grenze der Welle der 1. Ordnung liegen. Überdies bekam er Meßergebnisse auch für Wellenlängen über diese Grenze, welche nicht aus der Theorie hervorgehen. Diese Wellen pflanzen sich mit Überlichtgeschwindigkeit fort. Daneben studierte er auch den Einfluß der Leitfähigkeit.

Im Jahre 1932 beschäftigte ich (4) mich mit den obengenannten Anregungen. Ich habe mir als Aufgabe gestellt die ganze theoretische Kurve, die die Abhängigkeit ausdrückt, auszumessen. Ich habe bei meiner Arbeit zuerst die Apparatur, die nach der Beschreibung von Schriever hergestellt wurde, benützt. Dabei stellte ich aber fest, daß die mit Hilfe der Apparatur nach Schriever gemessenen Werte nicht der theoretischen Relation entsprechen, denn die am Drahte gemessenen Wellenlängen waren denjenigen in Luft gleich. Es zeigte sich, daß die Ursache des Mißerfolges die äußeren Schirme waren, zwischen denen die stehenden Luftwellen immer entstanden, wenn die Entfernung der beiden Schirme der halben Luftwellenlänge oder ihrem Vielfachen gleich war. Die Luftwellen gaben Galvanometerausschläge größer als die Drahtwellen, die eine relativ kleine Intensität zeigten, so daß die letzteren von den Luftwellen ganz überdeckt wurden. Deshalb habe ich in den späteren Versuchen den äußeren beweglichen Schirm beseitigt oder ließ ihn fest stehen und rückte nur den inneren Schirm vor. Die dadurch erhaltenen Ergebnisse stehen im ganzen Bereiche der theoretischen Kurve im guten Einklang mit den theoretischen. Über die Wellen oberhalb der oberen Grenze konnte man in dieser Arbeit nichts Positives feststellen.

Im Jahre 1933 beschäftigte sich Liška (5) mit elektromagnetischen Wellen an dielektrischen Drähten. In seiner Arbeit berichtet er, daß er zu der Schrieverschen Methode zurückgekehrt sei und daß auf diese Weise neben der Welle der 1. Ordnung auch die Welle der 2. und 3. Ordnung und auch die Wellen oberhalb der oberen Grenze, die sich mit Überlichtgeschwindigkeit fortpflanzen, festgestellt wurden. Diese Ergebnisse waren in einem offenen Widerspruch mit Ergebnissen meiner ersten Arbeit und deshalb kehrte ich im Jahre 1936 zu derselben zurück; über diese meine Ergebnisse will ich ausführlicher im folgenden berichten.

Inzwischen beschäftigte sich im Jahre 1937 Southworth (6) experimentell mit den Wellen an dielektrischen Drähten. Seine Arbeit betrifft hauptsächlich den dielektrischen Zylinder in einer Metallhülle. Soweit es sich um einen reinen dielektrischen Draht handelt, sind seine Ergebnisse im Grunde identisch mit den meinigen (Welle 1. Ordnung).

II. Beschreibung der Apparatur (Abb. 1)

Der Röhrensender *S* wurde in Dreipunktschaltung mit einer Eichelröhre geschaltet. Die Wellenlänge wurde durch Auswechseln der Schwingungskreise im Bereich von 45—150 cm geändert. Die

Kopplung des dielektrischen Drahtes mit dem Sender war ganz lose. Der Sender stand nämlich in der verlängerten Achse des Drahtes im Abstand von ungefähr 20 cm. In dieser Anordnung war die Intensität und Frequenz der Schwingungen ganz konstant.

Die Lecherdrähte *L*. Zur Messung der Wellenlänge der freien Wellen wurde ein Lechersystem in Anordnung von Prof. Žáček benutzt. Diese besteht darin, daß die Drähte am Anfang mit einem

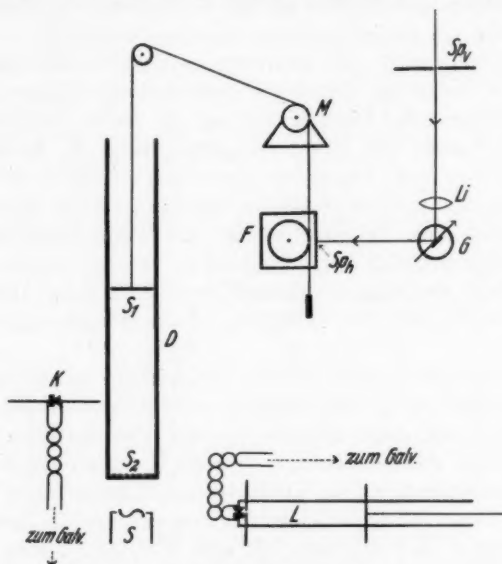


Abb. 1. Apparatur

festen kreisförmigen in zwei Halbkreise durch einen Spalt von $\frac{1}{2}$ mm geschlitzten Schirm überbrückt wurden. Diese Platten wurden mit einem Detektor verbunden. Die verschiebbare Brücke wurde durch eine quadratische Messingplatte 6×6 cm gebildet. Durch diese Anordnung wurde es ermöglicht, die Wellenlänge bis auf $0,1\%$ genau zu messen.

Der dielektrische Draht *D* wurde durch einen mit Wasser gefüllten Papierzylinder gebildet. Es wurden 2 Zylinder mit den Halbmessern 6,0 bzw. 4,0 cm benützt. Der Draht stand in vertikaler Lage und die Innenseite des Stöpsels wurde mit einem Metallschirm *S*₂, der die Form der konzentrischen Zwischenkreise (Breite 3 mm) hatte, bedeckt. Außerdem konnte man im Innern des Zylinders einen anderen Schirm *S*₁ verschieben, dessen Durchmesser fast dem

Durchmesser des Drahtes gleich war. Der Schirm wurde an den Faden gehängt, der um die Scheibe des Triebmotors M und dann um die Scheibe des photographischen Registrierungsapparates F gewunden war. Der Schirm S_1 wurde sehr gleichmäßig ganz automatisch nach Bedarf mit der Geschwindigkeit von 1 mm/sec—1 cm/sec verschoben.

Zuerst benützte ich feste äußere Schirme. Es zeigte sich aber, daß sie einen großen Einfluß auf die Wellenlänge am Drahte haben; deshalb habe ich sie im weiteren durchaus beseitigt.

Registrierapparat. Im elektromagnetischen Felde des Drahtes befand sich radial ein Dipol von veränderlicher Länge mit einem Kristalldetektor. Der Dipol K war um ein Viertel der Drahtwellenlänge vom Anfang des Drahtes entfernt, denn da kann man die größten Änderungen des elektromagnetischen Feldes während der Verrückung des inneren Schirmes erwarten. Wenn der Indikator in die Entfernung, die dem Viertel der Wellenlänge der Wellen der 2. Ordnung gleich war, hingebraucht wurde, konnte man die Wellen dieser Ordnung gut konstatieren (Abb. 3d'). Der Kristalldetektor wurde mit den Klemmen eines Spiegelgalvanometers G verbunden.

Die *eigentliche photographische Registrierung* wurde ähnlich, wie sie zuerst Simon in einer nicht veröffentlichten Arbeit benützte, durchgeführt und zwar folgendermaßen: Der vertikale belichtete Spalt S_v wurde mit der Linse L_v nach der Reflexion von dem Spiegel des Galvanometers G auf die Vorderseite photographischen Kamera F projiziert. Diese wurde mit einem horizontalen Spalt S_h ausgestattet, hinter welchem sich synchron mit dem Schirme S_1 , aber verzögert, das lichtempfindliche Papier bewegte. Die gleichmäßige Bewegung des Papiers und die Ausschläge des Lichtzeigers setzten sich in eine Kurve zusammen. Auf diese Weise wurden die photographischen Aufnahmen in Abb. 3 und 4 gewonnen. Das Verhältnis der Verschiebung des Schirmes zu derjenigen des Papiers war etwa 8,5:1 und wurde stets überwacht.

III. Ergebnisse

A. Die Welle 1. Ordnung

In der beschriebenen Weise konnte man die theoretische Kurve für die Welle 1. Ordnung fast im ganzen Bereich durchmessen (Abb. 2, Kurve 1). Für die Wellen, welche der oberen Grenze nahe sind, wurde die Messung auf einem Drahte mit dem Halbmesser von 4,0 cm durchgeführt. Bei kleinerem Halbmesser konnte man die kürzeren Wellen benützen und deshalb mehrere Maxima an dem Drahte

gewinnen. Die Punkte sind mit \oplus angedeutet. Für die kürzeren Wellen wurde ein Zylinder mit Halbmesser von 6,0 cm verwendet (Punkte \bullet). Punkte mit $a, b, \dots g$ bezeichnet sind durch gleichbezeichnete Photokopien in Abb. 3 begleitet. Man sieht, daß die Übereinstimmung der Experimente mit der Theorie ganz gut ist. Die gemessenen Punkte liegen aber für kurze Wellen fast regelmäßig oberhalb der Kurve. Diese Erscheinung kann durch den Einfluß der Leiter in der Umgebung des Drahtes erklärt werden.

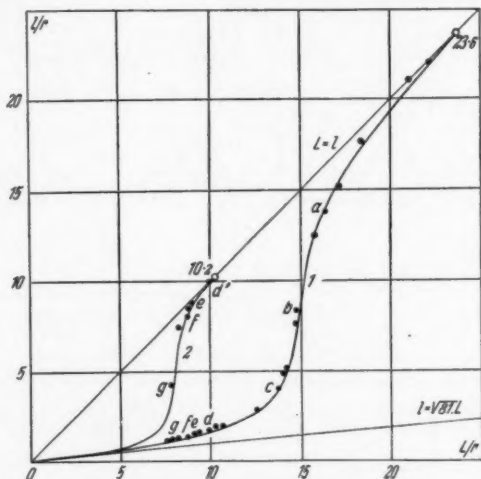


Abb. 2. Wellen der 1. und 2. Ordnung ($\epsilon = 81$).

l = freie Wellenlänge, L = Drahtwellenlänge, r = Drahthalbmesser,

\bullet Messung für $r = 6,0$ cm, \oplus Messung für $r = 4,0$ cm

Daß diese Vermutung richtig war, zeigte sich, wenn ich einen äußeren Schirm zur Abschirmung des direkten Einflusses des Senders auf den Dipol benützen wollte. Die Abweichung der Punkte (Verlängerung der Drahtwellenlänge) von der theoretischen Kurve war sehr bedeutend, so daß ich bei weiteren Versuchen alle äußeren Schirme beseitigte.

Die Genauigkeit der Messungen ist für die kürzeren Wellen ($\frac{l}{r} < 12$) 1–3%. Für die längeren Wellen ist die Genauigkeit kleiner; dies ist dadurch verursacht, daß die Zahl der Maxima teils kleiner ist, teils die Maxima der registrierten Kurven flacher und unregelmäßiger sind (Abb. 3a). Diese Erscheinung ist die Ursache, warum nichts Positives in der Umgebung und oberhalb der oberen

Grenze der Kurve der 1. Ordnung gesagt werden kann. Man kann also auf diese Weise die Entstehung der Überlichtgeschwindigkeitswellen, die Schriever und Liška beobachtet hatten, nicht bestätigen.

B. Die Welle 2. Ordnung

Abb. 3 d', e, f, g zeigt Messungen für Wellen, deren Wellenlängen unterhalb der oberen Grenze der Welle 2. Ordnung liegen ($\frac{l}{r} < 10,2$). Man sieht sogleich, daß mit der Welle der 1. Ordnung

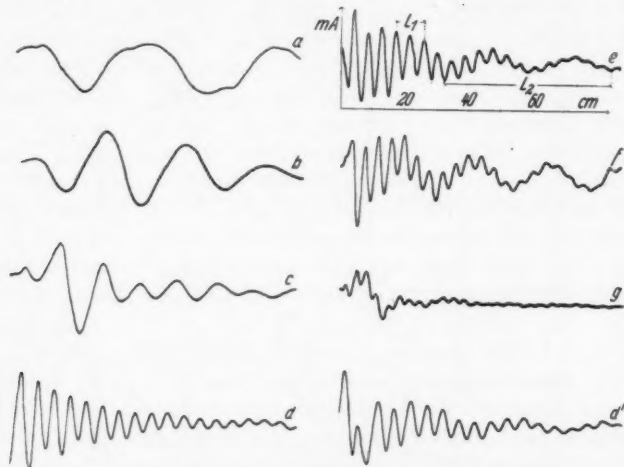


Abb. 3. Photographische Registrierung.

$r = 6,0$ cm, l = freie Wellenlänge, L_1 = Drahtwellenlänge 1. Ordnung, L_2 = Drahtwellenlänge 2. Ordnung, cm = Entfernung des Schirmes S_1 vom Anfang des Drahtes, mA = Richtung der Galvanometerauslässe.

- | | |
|--|---|
| a) $l = 98,4$ cm | e) $l = 54,0$ cm |
| b) $l = 88,0$ cm | f) $l = 52,1$ cm |
| c) $l = 82,5$ cm | g) $l = 47,3$ cm |
| d) $l = 59,8$ cm (Dipol K in der Entfernung $\frac{1}{2}L_1$ vom Anfang des Drahtes) | d') $l = 59,8$ cm (Dipol K in der Entfernung $\frac{1}{2}L_2$ vom Anfang des Drahtes) |

die Welle der 2. Ordnung gleichzeitig entsteht. Diese letztere erscheint als ein langer Wellenzug, der die Welle der 1. Ordnung „moduliert“. Die Wellenlänge der Wellen der 2. Ordnung kann man nicht genau messen, denn die Maxima sind durch die Variationen der Wellen 1. Ordnung ganz unscharf. Trotzdem stehen die gemessenen Werte für die Wellenlängen der 2. Ordnung mit der Theorie in guter Übereinstimmung. Über der oberen Grenze der Welle 2. Ordnung fehlt in Übereinstimmung mit der Theorie die Welle 2. Ordnung.

C. Einfluß der Leitfähigkeit

Dann wurde der Einfluß der Leitfähigkeit auf die Entstehung und Dämpfung der Wellen an dielektrischen Drähten untersucht.

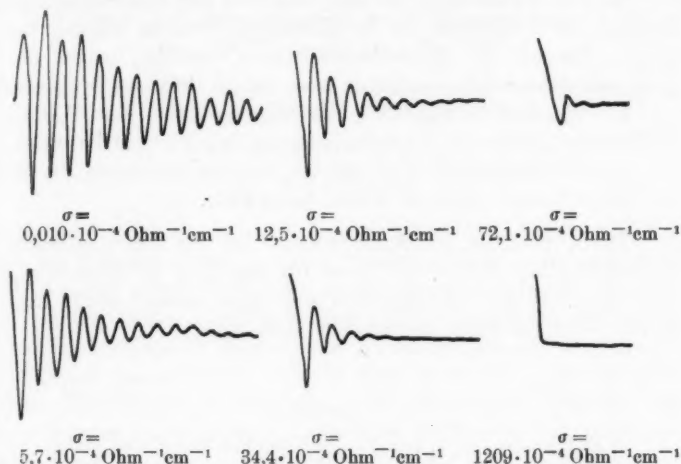


Abb. 4. Einfluß der Leitfähigkeit.

(Photoaufnahmen der Messungen für $l = 56,2 \text{ cm}$, $r = 6,0 \text{ cm}$)

Man hat KCl-Lösungen benutzt und die Leitfähigkeit zwischen $1,0 \cdot 10^{-6}$ bis $1,2 \cdot 10^{-1}$ geändert. Abb. 4 zeigt, wie die Dämpfung der Drahtwellen (für die freie Welle $l = 56,2 \text{ cm}$) von der Leitfähigkeit abhängt. Die experimentelle Abhängigkeit ist durch die Abb. 5 gegeben. Hier ist die Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^3$ als Abszisse, die entsprechende Dämpfung als Ordinate aufgetragen. Die Dämpfung wurde als Quotient zweier Amplituden für den Abstand einer Drahtwellenlänge berechnet. Es ist ersichtlich, daß die Dämpfung in den Grenzen der Beobachtungsfehler mit der Leitfähigkeit fast linear anwächst. Die Änderung der Wellenlänge mit wachsender Leitfähigkeit war nicht feststellbar.

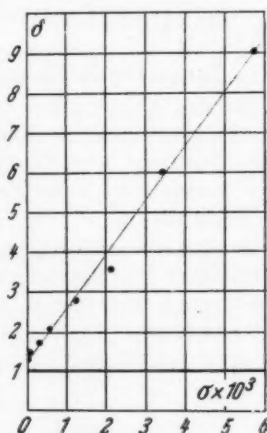


Abb. 5. Einfluß der Leitfähigkeit.

δ = Dämpfung, σ = Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Zusammenfassung

Durch die Anwendung der Automatisierung der Messung und der photographischen Registrierung wurde folgendes festgestellt:

1. Die Entstehung und Eigenschaften der elektromagnetischen Wellen der 1. Ordnung an dielektrischen Drähten wurden fast im ganzen Bereich der theoretischen Kurve bestätigt, womit die Ergebnisse meiner älteren Arbeit vom Jahre 1932 bestätigt wurden.

2. Die Entstehung und die Eigenschaften der Wellen der 2. Ordnung wurden in Übereinstimmung mit Theorie bestätigt.

3. Der Einfluß der Leitfähigkeit auf die Dämpfung der Wellen an dielektrischen Drähten wurde festgestellt.

Herrn Prof. Dr. A. Žáček möchte ich für das Überlassen der experimentellen Hilfsmittel, sowie für Beratung bei Auswertung der Ergebnisse meinen herzlichsten Dank sagen, ebenso Herrn Prof. Dr. F. Závíška für viele theoretische Ratschläge.

Literatur

- 1) D. Hondros u. P. Debye, Ann. d. Phys. **32**. S. 466. 1910.
- 2) H. Zahn, Ann. d. Phys. **49**. S. 907. 1916; Phys. Ztschr. **16**. S. 414. 1915.
- 3) O. Schriever, Ann. d. Phys. **63**. S. 645. 1920.
- 4) E. Kašpar, Čas. čsl. mat. a fys. **62**. S. 40. 1932.
- 5) J. Liška, Čas. čsl. mat. a fys. **63**. S. 97. 1934.
- 6) G. C. Southworth, Bell S. T. J. **15**. S. 284. 1936; Proc. of T. I. R. E. **25**. S. 807. 1937.

Prag, Physikalisches Institut der Karls-Universität.

(Eingegangen 22. April 1938)

**Über die Fluoreszenz und Absorption
des Pr^{+++} und des Eu^{+++}**

**II¹⁾. Über das Emissions- und Absorptionsspektrum
des dreiwertigen Europiums**

Von Herbert Lange

(Mit 8 Abbildungen)

Nachdem Tomaschek und Deutschbein²⁾ die Fluoreszenz der Ionen der Seltenen Erden in reinen Salzen entdeckt hatten und damit die Möglichkeit gaben, Emission und Absorption im gleichen Kristallgitter zu beobachten, war eine einwandfreie Grundlage geschaffen, die von Tomaschek³⁾ entwickelten Anschauungen auf die Analyse der Spektren anzuwenden. Dies ist von Gobrecht⁴⁾ durchgeführt worden. Danach sind die Emissionen aufzufassen als Übergänge von einem höheren Term zum vollständigen Multiplett des nach der Hundschen Regel gegebenen Grundterms. Weiterhin konnte Gobrecht in einigen Fällen die durch die elektrischen Felder des Kristallgitters hervorgerufenen Starkeffektaufspaltungen der Multiplett Komponenten des Grundterms mit den nach der Theorie von Bethe⁵⁾ vorliegenden Aussagen vergleichen. Das Europium erwies sich für diese Untersuchungen insofern besonders geeignet, als der obere Term, von dem Emissionen ausgehen, entweder ein S-Term ist oder die innere Quantenzahl $J = 0$ besitzt und deshalb nicht aufspaltet, so daß die Aufspaltungen der Multiplett Komponenten unmittelbar mit den von Bethe mit Hilfe der Gruppentheorie erhaltenen Ergebnissen verglichen werden können. Außerdem fluoresziert das Eu^{+++} als unmittelbarer Nachbar des Gd^{+++} im periodischen System besonders hell, während die Fluoreszenzfähigkeit der Ionen der Seltenen Erden in reinen Salzen offenbar mit der Entfernung vom Gd abnimmt²⁾. In der vorliegenden Arbeit soll deshalb die Veränderung der Kristallfeldaufspaltung des Eu^{+++} -Spektrums in Emission und Absorption bei Veränderung des Kristallfeldes experimentell näher untersucht werden.

1) D 88. 2. Teil. Teil 1, Ann. d. Phys. [5] **31**. S. 609. 1938.

2) R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Phys. Ztschr. **34**. S. 374. 1933.

3) R. Tomaschek, Phys. Ztschr. **33**. S. 878. 1933.

4) H. Gobrecht, Ann. d. Phys. **28**. S. 673. 1937.

5) H. Bethe, Ann. d. Phys. [5] **3**. S. 133. 1929.

Über die Absorption des Eu^{+++} im Oktohydrosulfat bei verschiedenen Temperaturen liegt eine ausführliche Arbeit von Meehan¹⁾ vor. Bei näherer Untersuchung dieser Messungen fand Gobrecht, daß Meehan in seiner Arbeit nicht Eu^{+++} , sondern Er^{+++} benützt hatte. Um zu zeigen, daß die Absorptionen der beiden Ionen völlig verschieden voneinander sind, ist die Absorption

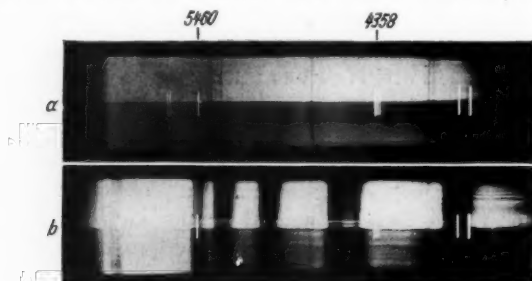


Abb. 1. Absorption des Eu^{+++} (a) und des Er^{+++} (b) (Oktohydrosulfate) im Sichtbaren bei Zimmertemperatur. Vergleichsspektrum Hg

des Eu^{+++} mit der des Er^{+++} in Abb. 1 zusammengestellt; während das Eu^{+++} im Sichtbaren nur wenige und schwach aufgespaltene Absorptionsgruppen besitzt, weist das Er^{+++} zahlreiche und sehr stark aufgespaltene Gruppen auf. Die Linien des Er^{+++} können unmittelbar mit den Messungen von Meehan identifiziert werden.

Apparatur

Die Erregung der Salze und Phosphore wurde mit einer Bogenlampe vorgenommen, die bei verkupferten Kohlen mit 100 Amp. Gleichstrom betrieben wurde. Zur Absorption der langwelligen Strahlung wurde eine mit konzentriertem angesäuerten Kupfersulfat gefüllte Quarzküvette von 10 cm Länge verwendet. Weiter wurde das erregende Licht durch ein BG 3-Glas und ein UG 2-Glas von Schott von je 1 mm Dicke ausgefiltert.

Als Lichtquelle für die Absorptionenaufnahmen im Sichtbaren diente eine kleine Glühlampe. Für die Aufnahme des Azetats im langwelligen UV wurde eine wasserstoffgefüllte wassergekühlte Wolframdrahtlampe mit Quarzfenster der Firma Hellige, Freiburg i. Br., nach Klumb und Odenwald²⁾ benützt, die mit 1000 Watt betrieben wurde.

Der hauptsächlich verwendete Spektrograph war ein 3-Glasprismen-Autokollimationsspektrograph, der nach den Angaben des

1) E. J. Meehan, Journ. of Chem. Phys. 3. S. 621. 1935.

2) H. Klumb u. R. Odenwald, Ztschr. f. techn. Phys. 16. S. 200. 1935.

Verfassers in der Werkstatt des hiesigen Physikalischen Institutes von Mechanikermeister Hahn gebaut worden war und über den an anderer Stelle ausführlich berichtet wird. Bei einem relativen Öffnungsverhältnis 1:14 beträgt die Dispersion 20 Å/mm bei 5800 Å. Weiterhin wurde ein ebenfalls in der hiesigen Werkstatt gebauter Quarzprismenspektrograph in Autokollimationsanordnung verwendet mit einer Dispersion von 12 Å/mm bei 3000 Å.

Als Platten wurden benützt Agfa Isopan, Agfa Spektral Rot Rapid, Agfa Spektral Gelbrot Rapid, Agfa Spektral Blau Ultrarapid. Die Rot-Platten wurden vor dem Gebrauch mit Ammoniak übersensibilisiert.

Um schwache und sehr intensive Linien mit einer einzigen Aufnahme zu erhalten, wurde vor den Spalt des Spektrographen ein Stufenfilter geschaltet.

Die Belichtungszeiten für die Emissionen und Absorptionen im Sichtbaren lagen zwischen 30 Min. und 4 Std., für die Absorptionsaufnahmen im UV zwischen 4 und 8 Std.

Bei den Emissionsaufnahmen wurden die Präparate auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht, da dann die Linien infolge der Abnahme der Wärmeschwingungen des Kristallgitters schärfer werden; die Absorptionen wurden auch bei Zimmertemperatur aufgenommen, um die von höheren Stufen des Grundterms ausgehenden Übergänge zu erhalten. Für die Aufnahmen bei tiefen Temperaturen wurde ein Quarzdewargefäß mit eingeschmolzenen Planfenstern benutzt.

Präparate

Zur Verfügung stand Europium von großer Reinheit, wie es von Kapfenberger im hiesigen Physikalischen Institut durch elektrochemische Reduktion aus Fraktionen Seltener Erden der Auer-gesellschaft hergestellt worden war¹⁾. Als Vertreter verschiedener Kristallsysteme wurden folgende Salze ausgewählt:

Triklines System: Eu-Acetat $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; Eu-Nitrat $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Monoklines System: Eu-Sulfat $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; Eu-Oxalat $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; Eu-Phosphat $\text{EuPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Trigonales System: Eu-Magnesiumnitrat $\text{Eu}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Hexagonales System: Eu-Bromat $\text{Eu}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Zur Herstellung der Salze und Phosphore wurden reinste Chemikalien (Kahlbaum oder Merck zur Analyse) verwendet. Die Salze wurden folgendermaßen dargestellt:

1) W. Kapfenberger, Ztschr. f. anal. Chem. 105. S. 199, 1936.

Eu-Azetat: Das Oxyd wurde in verdünnter Essigsäure gelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad bis zum Erscheinen der Kristallhaut eingedampft, in H_2O gelöst und im Exsikkator zur Kristallisation gebracht. Nach mehrmaligem Umkristallisieren konnten große Kristalle erhalten werden.

Eu-Nitrat: Das Oxyd wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad bis zum Erscheinen der Kristallhaut eingedampft, in Wasser gelöst und im Exsikkator zur Kristallisation gebracht. Es bildeten sich große, tafelförmige Kristalle aus.

Eu-Sulfat: Das Oxyd wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde abgeraucht, das Sulfat in Wasser gelöst und zur Kristallisation gebracht. Es konnten nur kleine Kristalle von etwa 1 mm Durchmesser erhalten werden.

Eu-Oxalat: Das Oxyd wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst. Zu der erhitzten Lösung wurde langsam heiße Oxalsäurelösung gegeben. Der mikrokristalline Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Eu-Phosphat: Das Oxyd wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst. Zu der erhitzten Lösung wurde heiße Lösung von Natriumphosphat gegeben. Der sofort ausfallende flockige Niederschlag wurde nach mehreren Tagen filtriert, ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Eu-Magnesiumnitrat: Zu dem Oxyd wurde die berechnete Menge MgO gegeben, in Salpetersäure gelöst und bis zum Erscheinen der Kristallhaut eingedampft. Durch Umkristallisieren wurden große, tafelförmige Kristalle erhalten.

Eu-Bromat: Mit Wasser bedecktes Bariumbromat wurde auf dem Wasserbad erhitzt und langsam heiße Eu-Sulfatlösung zugegeben. Nach dem Erkalten wurde filtriert, das Filtrat wurde bis zum Erscheinen der Kristallhaut eingedampft, in Wasser gelöst und zur Kristallisation gebracht. Es bildeten sich große tafelförmige Kristalle aus.

Um die Kristallfeldaufspaltungen der reinen Salze mit den Aufspaltungen der Phosphore zu vergleichen, wurden die Sulfatphosphore von Mg, Ca, Sr und Ba mit einem Eu-Gehalt von 1% (bei Ca auch 0,1, 0,5 und 2%) hergestellt. Das Grundmaterial (Oxyd oder Carbonat), wurde in Salpetersäure gelöst, das Eu als Nitratlösung zugegeben, mit Schwefelsäure versetzt, eingedampft und 15 Min. geglüht. Die Glühtemperatur wurde so gewählt, daß das Sulfat noch nicht zersetzt werden konnte¹⁾.

Die Präparate wurden in Quarzröhrchen untergebracht, die am unteren Ende zu kleinen Küvetten flachgequetscht waren. Die Schichtdicken betragen 1,5 mm.

Ergebnisse

Die Meßergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Linienintensitäten wurden geschätzt von 1—10, der Charakter der Linien wurde besonders vermerkt, wenn sie sehr scharf (s.s.), verwaschen (v.), breit (br.) oder doppelt (do.) waren.

1) E. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie 1907. II. S. 61.

Tabelle 1
Emissionen
1. $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei -180°C

Int.	Bem.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \text{ \AA}$	Int.	Bem.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \text{ \AA}$
3	s. s.	18678	5352	8	s. s.	16276	6142
7	s. s.	18662	5357	8		16262	6148
4		18620	5369	8		16247	6153
6		18612	5371	10		16194	6173
3	s. s.	18600	5375	10		16148	6191
2		18044	5541	2	v.	16030	6237
3		18029	5545	2	v.	15988	6253
2		18011	5551	2	v.	15939	6272
2		18002	5553	1	v.	15909	6284
2		18000	5554	1	br.	15881	6295
2		17955	5568	2	v.	15847	6309
2		17946	5571	0	v.	15826	6317
2	von bis	17921	5579	2	do.	15795	6329
4		17899	5585	2	v.	15765	6341
0	s. s.	17236	5800	2	v.	15719	6360
1	v.	17078	5854	1	v.	15695	6370
1	v.	17029	5871	3	v.	15676	6377
3	v.	16969	5882	1	v.	15557	6426
10		16933	5904	1	v.	15512	6445
10		16907	5913	1	do.	15468	6463
3		16848	5934	4		15402	6491
3	do.	16822	5943	5		15364	6507
3	v.	16762	5964	5		15322	6525
3	br.	16695	5988	5		15306	6532
3	v.	16638	6009	2	v.	15277	6544
0	v.	16600	6022	1		15255	6553
0	v.	16565	6035	2	v.	15177	6587
3		16552	6040	0	v.	14910	6705
2	v.	16494	6061	1	br.	14793	6758
2	v.	16450	6077	1	br.	14703	6800
0	v.	16432	6084	5		14551	6871
0	v.	16398	6097	0		14493	6898
3	do.	16373	6106	2		14430	6928
0	v.	16349	6115	4		14398	6958
2	do.	16322	6125	2		14313	6985
7	s. s.	16296	6135				

2. $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei -180°C

Beim Nitrat konnte nur die Absorption aufgenommen werden. Bei Emissionsaufnahmen wurde das Präparat, offenbar durch die intensive kurzwellige Bestrahlung, teilweise zersetzt und gab keine einwandfreien Ergebnisse.

3. $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei -180°C

Die Emissionen des Sulfates sind schon von Gobrecht ausgemessen worden¹⁾.

4. $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei -180°C

Int.	Bem.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \text{ \AA}$	Int.	Bem.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \text{ \AA}$
1	v.	18655	5359	5	s. s.	17243	5798
1	v.	18628	5367	3	v.	17162	5825
1	v.	18598	5376	3	v.	17137	5827
1	v.	18015	5549	4	do.	17116	5841
1	v.	17990	5557	2	v.	17085	5852
2	v.	17956	5568	3	v.	17062	5859
1	v.	17886	5589	8		16902	5915

1) H. Gobrecht, a. a. O.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å	Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å
5		16887	5920	1	v.	15793	6330
8		16866	5927	3	v.	15743	6350
5		16840	5937	2	v.	15679	6376
5		16834	5939	2	br.	15617	6402
3		16738	5973	6	s. s.	15400	6492
2		16724	5978	5	s. s.	15361	6508
1	v.	16650	6004	5	s. s.	15336	6519
0	v.	16600	6022	5	s. s.	15316	6527
1	br.	16450	6077	5	s. s.	15297	6535
4		16323	6125	3	br.	15119	6612
9		16322	6148	0	v.	14914	6703
10	v.	16235	6158	5	v.	14881	6718
10		16201	6171	2	v.	14836	6739
8		16194	6173	5	v.	14546	6873
6	v.	16127	6199	5	v.	14529	6881
2	v.	16027	6238	3	v.	14477	6906
2	v.	15956	6266	0	v.	14416	6935
4		15919	6280	3		14377	6954
2	do.	15861	6303	2	v.	14354	6965
5. EuPO ₄ · 4H ₂ O bei -180° C							
2	s. s.	17263	5791	2	br.	15740	6352
10		17006	5879	1	br.	15600	6408
10		16845	5935	0	br.	15518	6442
9		16803	5950	3	s. s.	15414	6485
1		16611	6019	3		15406	6489
1		16570	6033	3		15369	6505
1		16538	6045	3		15344	6515
1		16503	6058	4		15321	6525
1		16461	6073	7		15292	6538
10		16323	6125	1	v.	14763	6772
1		16294	6136	1	br.	14702	6800
1		16281	6150	7	s. s.	14590	6852
3	v.	16239	6156	3	s. s.	14520	6885
1	v.	16164	6200	0		14468	6910
9	v.	16088	6214	1	v.	14384	6950
2	br.	15935	6313	1	v.	14354	6965
0	br.	15732	6347	1	v.	14304	6989
6. Eu ₂ Mg ₃ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O bei -180° C							
2		19022	5256	9		16803	5950
2		19004	5261	5	v.	16732	5975
2		18994	5263	3	v.	16694	5989
4		18968	5347	1		16651	6004
8		18678	5332	1		16628	6012
7		18668	5335	1		16593	6025
3		18660	5358	1		16569	6034
8		18649	5461	0		16538	6045
1	v.	18578	5581	3		16523	6051
5	v.	18561	5586	3		16508	6056
6		18069	5533	7		16500	6059
6		18051	5538	2	v.	16476	6068
4		18041	5541	10		16296	6135
4		17982	5560	10		16206	6169
5		17965	5565	9		16192	6174
6		17951	5569	8		16161	6186
6		17936	5574	8		16153	6189
1	v.	17918	5579	6	v.	16026	6238
4	s. s.	17907	5583	3		15946	6270
7		17246	5797	5	v.	15916	6281
4	do.	17181	5819	3		15896	6289
5		17161	5826	1		15857	6305
6		17137	5834	1		15798	6328
9		17124	5838	0		15750	6348
3		17105	5845	2		15582	6416
7		17092	5849	0		15546	6431
3		17075	5855	1		15495	6432
5		17063	5859	4		15444	6473
2	v.	17020	5874	7		15391	6496
10		16920	5909	6		15379	6501
10		16902	5915	4		15346	6515
4		16860	5930	6		15330	6521

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å	Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å
7		15316	6527	3	v.	14901	6709
7	v.	15271	6547	3	v.	14860	6728
1	v.	15223	6567	6		14544	6874
1	v.	15190	6582	7		14529	6881
1	v.	15158	6595	1		14420	6933
1	v.	15108	6617	3		14391	6947
3	v.	14993	6668	3		14305	6959
3	v.	14951	6687				
7. Eu(BrO ₃) ₃ · 9H ₂ O bei -180° C							
1		19020	5256	2		16187	6176
2		19012	5258	5		16133	6189
0	v.	18654	5359	4		16076	6219
9		17983	5559	3	v.	15676	6258
6		17973	5562	7		15634	6274
4		17930	5576	6		15626	6277
1		17924	5578	0		15825	6347
1		17163	5825	5		15399	6492
5		17123	5839	0		15356	6510
8		17114	5842	0		15147	6600
7		17087	5851	2		15113	6615
1		17082	5853	0	v.	15050	6643
10	do.	16890	5919	1	v.	15014	6659
10		16840	5937	3	v.	14959	6683
1	v.	16670	5997	2	v.	14916	6702
1	v.	16581	6029	9		14486	6901
7		16251	6152	8		14420	6933
9		16221	6163	0		14305	6987
7		16209	6168				
8. MgSO ₄ Eu-Phosphor (1% Eu) bei -180° C							
0	v.	17815	5774	6	s.s.	16301	6133
0	v.	17275	5787	3	do.	16277	6142
0	v.	17264	5791	2		16134	6196
3	v.	17053	5863	2	br.	16069	6210
3	v.	17002	5880	1	br.	15986	6254
3	v.	16965	5898	2	v.	15420	6483
4		16929	5905	1	v.	15386	6498
4		16907	5913	1	v.	15363	6507
3	v.	16871	5926	1	v.	15342	6516
4	v.	16829	5941	1	v.	15341	6517
4	v.	16881	5963	1	v.	15320	6526
3	br.	16386	6101	0	von	15283	6541
7	v.	16332	6121		bis	14851	6732
9. CaSO ₄ Eu-Phosphor (1% Eu) bei -180° C							
0		17270	5789	7		16239	6156
0	v.	17254	5794	8		16218	6164
0		17248	5796	7		16194	6172
0	v.	17111	5843	7		16158	6187
0		17087	5851	10	v.	16129	6198
2		17029	5871	4	br.	15902	6287
2		17008	5878	0	br.	15720	6390
8		16993	5883	1	br.	15639	6403
7		16972	5891	8		15394	6494
10		16952	5897	3		15352	6512
5		16942	5901	7		15336	6519
7		16912	5911	4	v.	15306	6532
5		16896	5917	3	v.	15296	6562
10		16882	5922	3		15212	6572
6		16854	5932	2		15186	6584
7		16829	5941	3	v.	15152	6598
8		16800	5951	1	v.	15109	6617
8		16774	5960	3	br.	15052	6642
7		16330	6122	0		14444	6921
8		16314	6128	5		14405	6940
10		16256	6150	1		14270	7001
10. SrSO ₄ Eu-Phosphor (1% Eu) bei -180° C							
2		17304	5777	8		17008	5878
4		17056	5861	8		16924	5907
10		17035	5869	4	v.	16831	5940

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å	Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å
7		16812	5947	4		15384	6499
8		16358	6112	4		15367	6506
2	v.	16319	6126	3		15338	6518
7		16306	6131	2		15306	6532
7		16298	6134	0		15254	6554
5		16269	6145	1		15232	6563
5		16240	6156	0	v.	15186	6583
4		16216	6165	0	v.	15081	6629
3		16193	6174	1	v.	14574	6860
1		16173	6181	4		14539	6876
3		15451	6470	4		14480	6904
4		15433	6478	1		14327	6978
3		15405	6490				

11. BaSO₄-Eu-Phosphor (1% Eu) bei -180° C

2		17316	5773	10		16314	6128
3		17275	5787	8		16264	6147
0	do.	17266	5790	6	do.	16241	6156
2		17097	5847	2		16218	6164
6		17057	5861	3	v.	16134	6196
8		17036	5868	1		15415	6485
6	v.	16942	5901	1		15409	6492
5	v.	16896	5917	2		15381	6500
3	v.	16862	5929	4		15335	6519
6	v.	16826	5942	1		15315	6528
8		16365	6109	0	v.	15267	6548
7		16336	6120				

Tabelle 2

Absorptionen¹⁾1. Eu(C₂H₃O₂)₃ · 4H₂O

a) Absorptionen im nahen UV bei -180° C

Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å	Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å
0		34918	2863	0		31076	3217
0		34846	2869	3	s. s.	27629	3618
0		34722	2879	10	s. s.	27595	3623
2		34114	2931	1		27083	3691
1		34021	2939	1	v.	26715	3742
1		33983	2942	2		26675	3748
1		33962	2944	4		26650	3751
2		33924	2947	6		26599	3759
1	v.	33569	2978	3		26523	3769
2	v.	33523	2982	2		26530	3768
9	br.	33468	2987	1	v.	26440	3781
9	br.	33427	2991	1	v.	26384	3789
4		33354	2997	1		26313	3799
1		33074	3023	0		26240	3810
8		33040	3026	1		26186	3817
8		33020	3028	1		26141	3824
2		32999	3030	1	v.	26105	3830
10		32975	3031	1	v.	26082	3833
0		32861	3042	0		26058	3836
7		31588	3165	2		26024	3842
7		31551	3169	0		25520	3917
10		31468	3177	1	v.	25449	3928
9		31431	3181	4		25350	3944
10	br.	31400	3184	9	do.	25277	3955
4		31269	3194	3	v.	25169	3972
3		31257	3198	9		25071	3988
5		31208	3204	9		25046	3992
0		31167	3208	7		24941	4008

1) Die Absorptionen des Azetats bei -180° C wurden bis 2800 Å aufgenommen, die der übrigen Salze nur im Sichtbaren. Über die Absorptionen im UV vgl. Teil III.

Tabelle 2 (Fortsetzung)
b) Absorptionen im sichtbaren Gebiet

+ 20° C			- 180° C			
Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å
10	s. s.	21507	8	s. s.	21496	4651
7	s. s.	21494	8	s. s.	21483	4654
8	s. s.	21477	8	s. s.	21467	4657
10	s. s.	21468	8	s. s.	21457	4659
5	s. s.	21457	8	s. s.	21445	4662
4		19013	3	s. s.	19070	5243
8		19001	4	s. s.	18996	5263
3	v.	18672	0	s. s.	18988	5265
3	v.	18615			18661	5357
1	s. s.	17244	1	s. s.	17235	5800
1	v.	16908	0		17081	5853
0	v.	16862				
2. Eu(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O						
3		21511	6	s. s.	21505	4649
10		21494	10	s. s.	21483	4654
7		21478	7	s. s.	21466	4657
8		21473	8	s. s.	21461	4658
7		21468	8	s. s.	21454	4660
0		20418				4898
7	s. s.	19021	4		19012	5258
7	s. s.	19012	4		19000	5262
8	s. s.	18998	5		18981	5267
5	v.	18650	0		18645	5362
4	v.	18612	0		18605	5373
2		17249	2		17237	5800
0		17170				5823
1		16910				5912
3. Eu ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O						
0		21689	0		21615	4609
0		21630	8	s. s.	21527	4625
8	s. s.	21538	8	s. s.	21507	4644
10	s. s.	21516	8	s. s.	21507	4648
8	s. s.	21504	7	s. s.	21494	4651
9	s. s.	21491	7	s. s.	21481	4654
8	s. s.	21464	8	s. s.	21455	4660
			2		21230	4709
0		21224				4710
0		20721	4		20714	4826
			2		20662	4839
0		20545				4866
			0	v.	19261	5190
8	s. s.	19040	1		19066	5244
8	s. s.	19027	7	s. s.	19031	5253
8	s. s.	19011	7	s. s.	19019	5256
0	v.	18807	7	s. s.	19000	5262
4	v.	18721				5316
4	v.	18706				5340
0		18081				5344
						5529
0		17264	1		17480	5719
			3		17256	5794
			0		17182	5818
4		16883	1		16908	5913
0	v.	16829				5922
			0		16805	5941
						5949
4. Eu ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O						
10	v.	21503	10	v.	21494	4651
10	v.	21484	10	v.	21473	4656
8		21463	10	v.	21452	4660
0	br.	21088				4741
			1	v.	19138	5224
			1		19011	5259
8	s. s.	19014	10		19004	5261

Tabelle 2 (Fortsetzung)

+ 20° C			- 180° C			
Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	Int.	Bem.	ν cm ⁻¹	λ Å
8	s. s.	19004	10		18993	5264
7	br.	18644	0	v.	18668	5355
5	br.	18614				5362
			0	v.	17376	5371
0		17294				5750
2		17249	5	s. s.	17242	5781
0	br.	16884	0	v.	17197	5798
						5813
						5921
5. EuPO ₄ · 4H ₂ O						
8		21532	1		21528	4644
3		21517				4646
2		21500				4650
8		21491	1		21488	4652
8		21472	1		21468	4657
			1	v.	20658	4770
			1	v.	20651	4841
			0		20607	4851
			3		19429	5224
8	s. s.	19047	8		19043	5250
8	s. s.	19034	8		19031	5253
10	s. s.	19006	10		19001	5261
1	v.	18826				5310
			2		18784	5322
			2		18743	5334
			0		17447	5730
			0	v.	17411	5742
			0	v.	17367	5756
1	s. s.	17266	4	s. s.	17264	5791
			4	v.	17217	5807
			4	s. s.	17096	5848
			5	s. s.	17007	5878
6. Eu ₂ Mg ₃ (NO ₃) ₁₂ · 24 H ₂ O						
8		21508	8		21507	4648
1		21497	4		21492	4652
7		21492	5		21484	4653
1		21485	4		21477	4655
8		21474	8		21464	4658
2		19029	4		19025	5255
2		19015	4		19008	5260
2		19005	4		18996	5263
1	v.	18668				5355
2	s. s.	17257	2		17250	5795
7. Eu(BrO ₃) ₃ · 9H ₂ O						
8		21495	8		21489	4652
			4		20728	4823
			1		19145	5222
7	s. s.	19026	7		19017	5257
6	s. s.	19016	8		19007	5260
0	v.	18660				5358
4	v.	18900				5916
2	v.	16848				5934

Diskussion der Ergebnisse

Wie schon oben erwähnt wurde, hat Gobrecht die Fluoreszenzen des Eu⁺⁺⁺ gedeutet als Übergänge zum vollständigen Multiplett des Grundterms von einem Term aus, der entweder ein S-Term ist oder $J = 0$ hat. Der Grundterm des Eu⁺⁺⁺ ist ein (F_0 -Term¹⁾, die tiefste Stufe hat also ebenfalls $J = 0$. Da sich

1) R.C.Gibbs, D.T.Wilber u. H.E.White, Phys. Rev. **29**. S.790. 1927.

gezeigt hat, daß bei den Ionen der Seltenen Erden die Kristallfeldaufspaltung klein ist gegen den Termabstand innerhalb eines Multipletts, stellt sich der Gesamtdrehimpuls J relativ zu den Achsen des Kristallfeldes ein, folglich muß der Übergang nach $J = 0$, die „Nulllinie“, immer einfach sein. Damit ist ein Kriterium gegeben für den einheitlichen Aufbau der Präparate, denn die absolute Lage

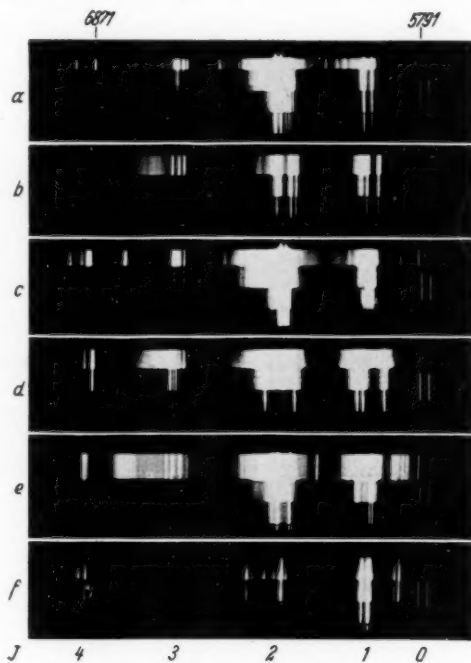


Abb. 2. Fluoreszenz des Eu^{+++} in reinen Salzen.

- a) Eu-Azetat + $4\text{H}_2\text{O}$, b) Eu-Sulfat + $8\text{H}_2\text{O}$, c) Eu-Oxalat + $10\text{H}_2\text{O}$,
 d) Eu-Phosphat + $4\text{H}_2\text{O}$, e) Eu-Magnesiumnitrat + $24\text{H}_2\text{O}$,
 f) Eu-Bromat + $9\text{H}_2\text{O}$. Temperatur -180°C , Vergleichsspektrum Hg

dieser Nulllinie ist für die verschiedenen Felder etwas verschieden, so daß sich die Anwesenheit verschiedener Kristallfelder sofort durch eine Vervielfachung der Nulllinie bemerkbar macht, wie weiter unten ausführlich gezeigt wird. In der vorliegenden Arbeit wurden die Übergänge bis nach $J = 3$ aufgenommen; $J = 4$ ist auf den Aufnahmen noch angedeutet. Will man die weiteren Übergänge erhalten, so muß man Ultrarotplatten benutzen, die wegen

ihrer geringen Empfindlichkeit erheblich größere Belichtungszeiten erfordern, weshalb hier darauf verzichtet wurde.

Da nach Bethe¹⁾ die Aufspaltung der einzelnen Terme je nach der Beschaffenheit des Kristallfeldes verschieden ist, sei zum deutlichen Vergleich mit der Theorie in der Abb. 2 das Material zusammengestellt. Es zeigt sich, daß zwar für die stärksten Linien die Aufspaltungszahlen mit den von Bethe angegebenen in vielen Fällen übereinstimmen, daß aber, wie schon längere Zeit bekannt²⁾ ist, eine komplizierte Feinstruktur schwächerer Linien noch vorhanden ist. Da durch obige Methode der Einfachheit der Nulllinie

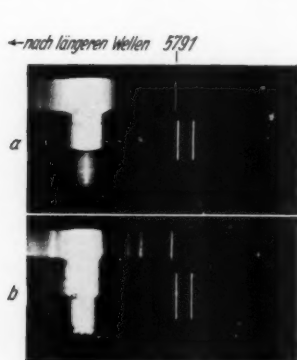


Abb. 3. Änderung des Aufspaltungsbildes und Rotverschiebung der Emissionslinien des Eu-Oxalats mit sinkender Temperatur.

a) $+20^{\circ}\text{C}$, b) -180°C

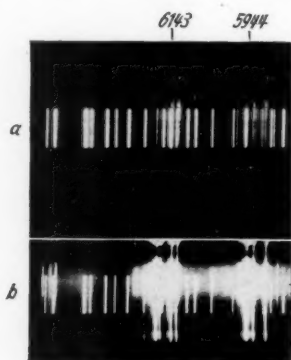


Abb. 4. Fluoreszenz des Eu^{++} (a) bei achtstündiger und des Eu^{+++} (b) bei zweistündiger Belichtung (Sulfate).

Vergleichsspektrum Ne

streng bewiesen werden kann, daß keine verschiedenen Modifikationen der Salze vorliegen, ist also diese Feinstruktur durch einen Vorgang in den reinen Gittern bedingt. Eine nähere Diskussion der hier obwaltenden Verhältnisse, die im einzelnen aus den Abbildungen und Tabellen ersichtlich sind, erfolgt im Teil III.

Bei -180° liegen die Spektren um etwa 10 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben, wie es auch nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten war (vgl. Abb. 3).

1) H. Bethe, a. a. O.

2) Über Versuche der Erklärung: J. H. van Vleck, Journ. of phys. Chem. 41. S. 75. 1937; G. Joos u. H. Ewald, Naturwissensch. 25. S. 636. 1937.

Sehr bemerkenswert ist die große Veränderlichkeit der Übergangswahrscheinlichkeit bei der Emission verschiedener Salze, wie es auch für die Absorption in einigen Fällen schon bemerkt worden ist. So zeigt sich z. B. in Abb. 2, daß die dem Übergang

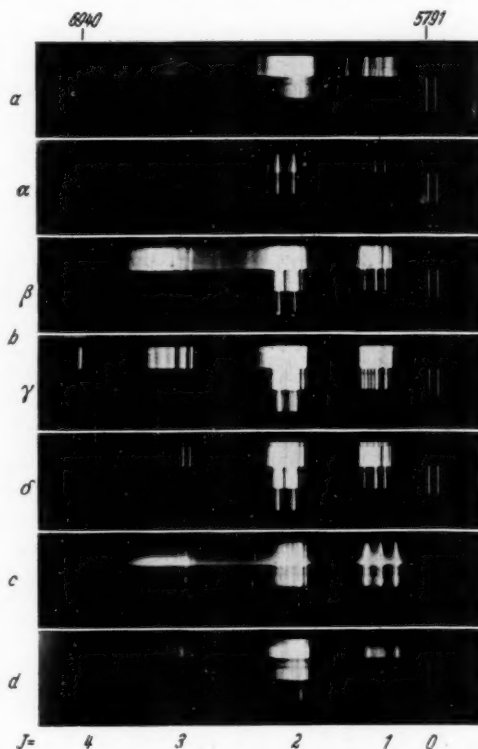


Abb. 5. Fluoreszenz der Erdalkalisulfat-Eu-Phosphore bei -180°C .

Vergleichsspektrum Hg.

- a) MgSO_4Eu (1% Eu), b) CaSO_4Eu (α 0,1% Eu, β 0,5% Eu, γ 1% Eu, δ 2% Eu),
c) SrSO_4Eu (1% Eu), d) BaSO_4Eu (1% Eu)

nach $j = 2$ entsprechende Gruppe in den Salzen der Abb. 2a, c und e wesentlich stärker ist, als die dem Übergang nach $j = 1$ entsprechende, während beim Europium-Bromat (Abb. 2f) das Verhalten gerade umgekehrt ist. Auch scheint bei diesem Salz der Übergang nach $j = 3$ fast ganz zu fehlen.

Diese Spektren sind dem dreiwertigen Eu^{+++} zuzuschreiben, denn wie Abb. 4 zeigt, gibt das durch elektrolytische Reduktion er-

haltene Eu^{II} -Sulfat nur insoweit eine linienhafte Emission, als es noch durch Spuren von Eu^{III} -Sulfat verunreinigt ist. Näher wird auf diese Verhältnisse in Teil III eingegangen.

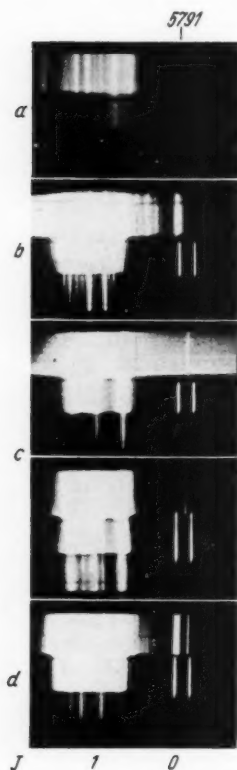


Abb. 6. Übergang nach $J = 0$ des Grundterms des Eu^{++} bei den Erdalkaliphosphoren (Eu-Gehalt 1%) bei -180°C . a) MgSO_4Eu , b) CaSO_4Eu , c) SrSO_4Eu (zwei zu verschiedenen Zeiten hergestellte Präparate), d) BaSO_4Eu

Bei den Emissionen der Phosphore (Abb. 5) fällt im Vergleich mit den Salzen sofort die große Anzahl der Komponenten in den einzelnen Gruppen auf, die vermuten läßt, daß hier kein einheitlicher Aufbau des Grundmaterials vorliegt. Deshalb wurden die Nulllinien der Phosphore besonders untersucht. Es zeigte sich (Abb. 6), daß an Stelle einer einzigen Linie eine ganze Anzahl teils scharfer, teils verwaschener Nulllinien auftritt. Wahrscheinlich hat man neben dem normalen Sulfat noch saures und teilweise entwässertes Sulfat im Gemisch vor sich. Beim SrSO_4Eu -Phosphor wurde bei zwei zu verschiedenen Zeiten unter gleichen Präparationsbedingungen hergestellten Präparaten einmal ein Phosphor mit einfacher Nulllinie und einmal mit mehrfacher Nulllinie erhalten (Abb. 6c). Wie man sieht, erscheinen zugleich mit den neuen Nulllinien intensive neue Komponenten in den übrigen Gruppen. Man kann also den Linienreichtum der Phosphore zum großen Teil auf ihre uneinheitliche Zusammensetzung zurückführen.

Um den Einfluß des Eu-Gehaltes auf die Emission der Phosphore zu untersuchen, wurden CaSO_4Eu -Phosphore mit verschiedenem Eu-Gehalt hergestellt (0,1, 0,5, 1, 2%). Die Helligkeit der Emission nimmt dabei zu bis zu 1% Eu-Gehalt, darüber hinaus ist keine Steigerung zu bemerken. Die Lage der Linien wird nicht geändert (Abb. 5b).

Ähnliche Unterschiede in der Struktur der Gruppen und in den Übergangswahrscheinlichkeiten, wie sie für die Emission fest-

gestellt sind, lassen sich auch in der Absorption beobachten, wie es die Abb. 7 und 8 zeigen (vgl. Abb. 1).

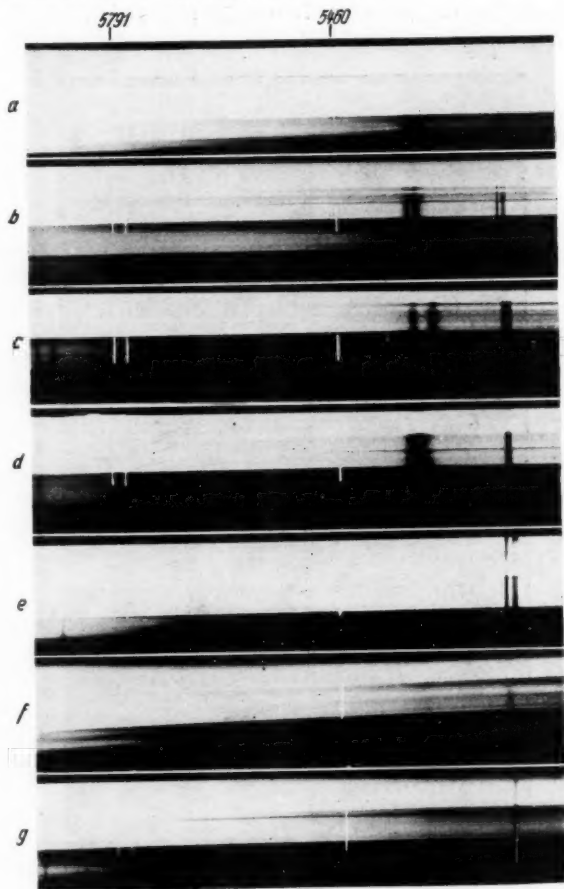


Abb. 7. Absorptionen der Eu-Salze im Gelbrot und im Grün bei $+20^{\circ}\text{C}$. Vergleichsspektrum Hg.

- a) Eu-Azetat + $4\text{H}_2\text{O}$, b) Eu-Nitrat + $6\text{H}_2\text{O}$, c) Eu-Sulfat + $8\text{H}_2\text{O}$,
d) Eu-Oxalat + $10\text{H}_2\text{O}$, e) Eu-Phosphat + $4\text{H}_2\text{O}$, f) Eu-Mg-Nitrat + $24\text{H}_2\text{O}$,
g) Eu-Bromat + $9\text{H}_2\text{O}$

Die temperaturabhängigen verwaschenen Linien verschwinden bei -180°C fast völlig. Die erste Gruppe im Grün (Abb. 7) bei 5300 Å besteht beim Acetat, Nitrat, Sulfat und Oxalat aus

zwei verwaschenen Komponenten, deren Abstand bei den verschiedenen Salzen verschieden ist. Beim Mg-Nitrat und Bromat läßt sich infolge der geringen Intensität nichts darüber aussagen.

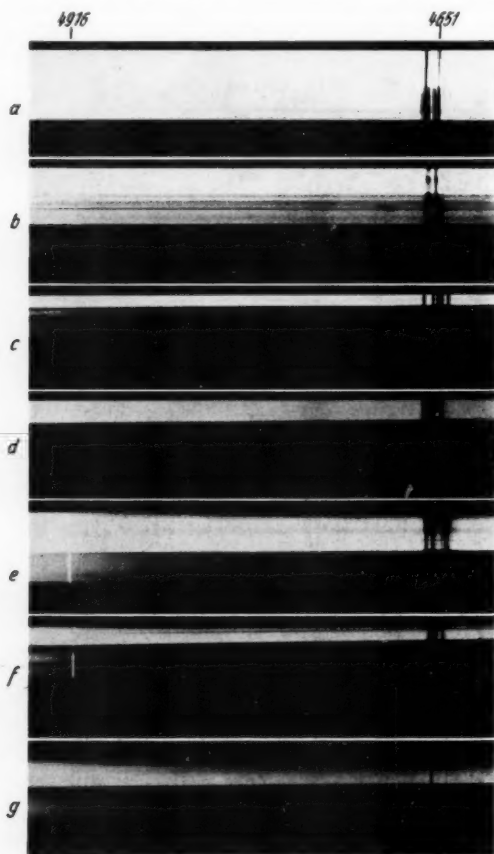


Abb. 8. Absorptionen der Eu-Salze im Blau bei $+20^{\circ}\text{C}$.
Vergleichsspektrum Hg.

- a) Eu-Azetat $+ 4\text{H}_2\text{O}$, b) Eu-Nitrat $+ 6\text{H}_2\text{O}$, c) Eu-Sulfat $+ 8\text{H}_2\text{O}$,
d) Eu-Oxalat $+ 10\text{H}_2\text{O}$, e) Eu-Phosphat $+ 4\text{H}_2\text{O}$,
f) Eu-Magnesiumnitrat $+ 24\text{H}_2\text{O}$, g) Eu-Bromat $+ 9\text{H}_2\text{O}$

Die zweite Gruppe bei 5250 \AA ist nur schwach aufgespalten und zeigt entweder 3 Komponenten (Nitrat, Sulfat, Phosphat, Mg-Nitrat) oder 2 Komponenten (Oxalat, Bromat) von großer Schärfe. Die

Absorptionsgruppe im Blau bei 4650 Å ist ebenfalls sehr scharf (ausgenommen beim Oxalat) und nur wenig aufgespalten. Es treten 5 Komponenten auf beim Azetat, Nitrat, Sulfat, Phosphat und Mg-Nitrat, 3 Komponenten beim Oxalat und 1 Komponente beim Bromat (Abb. 8).

Eine Deutung dieser sowohl in Emission als auch Absorption beobachteten Gesetzmäßigkeiten erfolgt unter Mitteilung weiteren Materials im III. Teil dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Zur experimentellen Untersuchung der Kristallfeldaufspaltung des Grundterms des Eu^{+++} werden die Fluoreszenzspektren des Eu^{+++} in verschiedenen Salzen bei -180°C aufgenommen, ebenso die Emissionsspektren des Eu^{+++} bei Einbau in Erdalkalisulfate.

Der Linienreichtum der Phosphore kann zum Teil auf den uneinheitlichen Aufbau des Grundmaterials zurückgeführt werden.

Weiterhin werden die Absorptionen des Eu^{+++} in verschiedenen Salzen im sichtbaren Gebiet bei $+20^\circ\text{C}$ und bei -180°C aufgenommen.

Eine genauere Deutung der beobachteten Gesetzmäßigkeiten folgt im Teil III.

Herrn Prof. Tomaschek danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung, Herrn Dr. Brauer und Herrn Dr. Deutschbein für ihre Ratschläge. Die Arbeit wurde unterstützt durch ein Stipendium der Anergesellschaft, der auch hier dafür gedankt sei.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1937.

(Eingegangen 15. April 1938)

Über das Verhalten komplexer Ionen in hohen elektrischen Feldern

Von Hermann Diekmann

(Mit 10 Abbildungen)

Inhaltsübersicht: 1. Einleitung und Aufgabestellung. — 2. Zur Meßmethode. — 3. Meßergebnisse für wäßrige Cetylpyridiniumchloridlösungen: a) Einfluß der Stoßdauer und Stromform; b) Abhängigkeit des Spannungseffektes von der Konzentration; c) Der Sättigungseffekt; d) Temperaturabhängigkeit des Spannungseffektes; e) Zusammenfassung der Ergebnisse. — 4. Der Spannungseffekt von MgSO_4 -Lösungen in Glycerin-Wasser-Gemischen: a) Die physikalischen Eigenschaften der Lösungen; b) Der Spannungseffekt der Lösungen; c) Einfluß der Konzentration; d) Einfluß der Temperatur; e) Einfluß des Wassergehaltes; f) Zusammenfassung der Ergebnisse für MgSO_4 -Lösung. — Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Einleitung und Aufgabestellung

M. Wien und seine Mitarbeiter fanden, daß die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte mit wachsender Feldstärke zunimmt¹⁾. In schwächeren Feldern ist die Zunahme annähernd proportional der Feldstärke, bei sehr hohen Feldern wird die Zunahme geringer und die Leitfähigkeit strebt einem Grenzwert zu. Der Spannungseffekt wächst schnell mit der Wertigkeit der Ionen. Bei konzentrierteren Lösungen ist der Anstieg langsamer, aber der Grenzwert liegt höher als bei den verdünnteren Lösungen. Es ist charakteristisch, daß sich die Kurven für verschiedene Konzentrationen schneiden. Der bei sehr hohen Feldstärken für die verdünnten Lösungen erreichte Grenzwert liegt unterhalb der Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung. Wäßrige Lösungen sind in großer Zahl nach der Methode von J. Malsch und M. Wien untersucht worden und zeigten bei hinreichender Verdünnung quantitative Übereinstimmung mit der Theorie von Debye-Onsager und M. Blumentritt²⁾.

Bei schwachen Elektrolyten tritt noch ein weiterer Effekt hinzu, der durch den Zerfall nicht dissoziierter Moleküle unter der Wirkung der hohen Feldstärke erklärt werden kann. Aber auch hier wird

1) H. Possner, Ann. d. Phys. [5] 6. S. 875. 1930.

2) M. Blumentritt, Ann. d. Phys. 85. S. 812. 1928; [5] 1. S. 196. 1929.

der Wert für unendliche Verdünnung nicht überschritten. Für schwache Elektrolyte ist ein Grenzwert bisher nicht erreicht worden, wohl der Beginn einer Sättigung.

Bauer¹⁾ untersuchte zur weiteren Prüfung der Theorie den Spannungseffekt bei Lösungen von Elektrolyten in einem Lösungsmittel mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante. Er wählte Aceton als Lösungsmittel. H. Possner unternahm eine Prüfung der Theorie an einem Lösungsmittel hoher Zähigkeit, indem er wäßrige Elektrolytlösungen in Gegenwart von Rohrzucker untersuchte. Innerhalb des Bereiches des Wurzelgesetzes lieferte der Spannungseffekt gute Übereinstimmung mit der Onsager-Blumentrittschen Theorie. In kolloidalen Lösungen ist der Wiensche Spannungseffekt bisher nur in zwei Fällen beobachtet worden. J. Schiele²⁾ fand an Agar-Agar einen großen Effekt, wie man ihn auch an schwachen Elektrolyten fand. Agar-Agar ist eine chemisch komplizierte Substanz, so daß keine einfache Erklärung gegeben werden konnte.

J. Malsch und G. S. Hartley³⁾ untersuchten den Spannungseffekt in wäßrigen Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration. Bei sehr großen Verdünnungen (unter $1/1000$ normal) fand sich ein kleiner Effekt von ähnlicher Größenordnung, wie er in normalen Elektrolyten gefunden wurde. Mit wachsender Konzentration wurde dann die Leitfähigkeit rasch größer und erreichte bei einer bestimmten Konzentration einen Wert, der den bei unendlicher Verdünnung beträchtlich überschritt. J. Malsch und G. S. Hartley erklärten diesen Effekt aus folgenden Vorstellungen: Bei Konzentrationen über $1/1000$ normal tritt in diesen Lösungen eine Aggregation der langkettigen Einzelionen auf, so daß in der Lösung dann hochpolyvalente Ionen und kleine Gegenionen vorhanden sind. Die Gegenionen bilden eine dichte Atmosphäre um das Aggregat der langkettigen Einzelionen und zufolge der großen elektrostatischen Kräfte haftet eine gewisse Zahl von ihnen fest an dem Partikel an. Ein solches Aggregat von Ionen einer Sorte und einer gewissen Zahl von anhaftenden Gegenionen nennt man eine Mizelle.

Bei sehr hohen Feldstärken wird nun die leitfähigkeitsvermindernde Wirkung der Ionenatmosphäre zum Teil aufgehoben, weil die Mizelle schneller aus ihrer Atmosphäre herausgezogen wird, als die letztere Zeit hat, sich zu bilden (normaler Wieneffekt) und außerdem werden an die Mizelle anhaftende Gegenionen frei. Dann sind in der Lösung

1) F. Bauer, Ann. d. Phys. [5] 6. S. 253. 1930.

2) H. Schiele, Phys. Ztschr. 34. S. 61. 1933.

3) J. Malsch u. G. S. Hartley, Ztschr. Phys. Chem. (A) 170. S. 321. 1934.

außer einer vermehrten Anzahl schnell beweglicher Ionen noch die nunmehr stärker geladenen hochpolyvalenten Ionen vorhanden.

Bis zu Feldstärken von 200 kV/cm fanden J. Malsch und G. S. Hartley keine Andeutungen einer Sättigung. Ferner zeigen ihre Messungen, daß die Aggregationen der langkettigen Einzelionen für die Stoßdauern $\tau = \pi \sqrt{C \cdot L}$ im Intervall von 10^{-7} bis 10^{-6} sec nicht zerfallen, ein solcher Zerfall würde die Leitfähigkeit verringern.

Der von J. Malsch und G. S. Hartley beobachtete Spannungseffekt setzt sich aus zwei Effekten zusammen, dem von J. Malsch und G. S. Hartley gefundenen Abspaltungseffekt und dem Debye-Falkenhageneffekt. Da beide Effekte sich überlagern, ist es schwer, sie experimentell im einzelnen zu fassen. Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, beide Effekte nachzuweisen und experimentell zu trennen.

Zu diesem Zwecke wurde untersucht:

1. der Effekt als Funktion der Konzentration,
2. die Sättigung,
3. die Temperaturabhängigkeit.

Im Anschluß daran sollte untersucht werden, ob aus der Beobachtung des Spannungseffektes irgendwelche Schlüsse über die Natur der in manchen Lösungen auftretenden Komplexe gezogen werden können.

Neuere Untersuchungen von W. Schmacks, der Absorptionsmessungen an Lösungen von Elektrolyten in Glycerin ausführte, ergaben ein Maximum der Leitfähigkeit für MgSO_4 -Lösungen in der Nähe der 15m-Welle, das wahrscheinlich auf das Vorhandensein komplexer Ionen zurückgeführt werden kann, so daß anzunehmen ist, daß eine solche Lösung in ähnlicher Weise größere, aber einfachere Ionekomplexe enthält, wie kolloidale Lösungen¹⁾.

Im zweiten Teil der Arbeit wird infolgedessen der Spannungseffekt an MgSO_4 -Lösungen in Glycerin-Wasser-Gemischen untersucht.

2. Zur Meßmethode

a) Allgemeines

Sämtliche Messungen wurden mit der von J. Malsch und M. Wien²⁾ beschriebenen Apparatur ausgeführt. Da das Arbeiten mit Serienwiderständen, besonders bei kurzen Stoßdauern prinzipielle Fehler verursacht, wurde zur Kompensation ein regulierbarer Flüssigkeitswiderstand parallel zum Meßgefäß benutzt.

1) J. Malsch, Ztschr. f. techn. Phys. 17. S. 423. 1936.

2) J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 305. 1927.

Für die Messungen an Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid wurden die gleichen Meßgefäße benutzt, wie sie in der Arbeit von J. Malsch und G. S. Hartley beschrieben worden sind. Für die Untersuchung der Glyzerin-Wasser-Gemische wurden noch drei weitere Gefäße benötigt, ein konstantes mit einem Elektrodenabstand von 2 mm und Elektrodendurchmesser von 1,5 cm, es wird im folgenden mit II bezeichnet und ist gerade so konstruiert wie das in obiger Arbeit mit I bezeichnete Gefäß und ferner zwei Gefäße mit variablem Elektrodenabstand und Durchmessern von 4 und 2 cm, von grundsätzlich gleicher Konstruktion.

b) Fehlerquellen

Es wäre denkbar, daß die Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid, da sie sehr langkettige Ionen enthalten, eine merkliche Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Feldstärke gemäß der Debyeschen Theorie der Dipolorientierung erfahren. Da nun die angewandte Meßanordnung sich sowohl zur Messung von Widerstandsänderungen als auch von Kapazitätsänderungen eignet und der Widerstand des Meßgefäßes zugleich auch eine Kapazität darstellt, könnte die Messung des Wieneffektes durch auf-

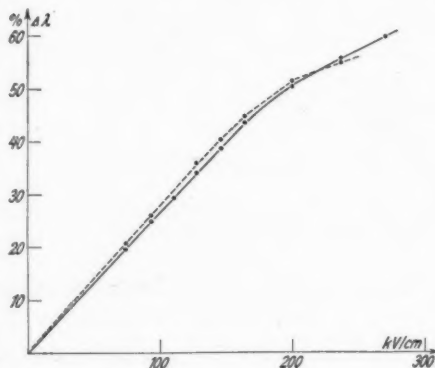


Abb. 1. Einfluß der Meßanordnung

tretende dielektrische Sättigung gefälscht werden. Es wurde deshalb einmal genauer untersucht, ob ein solcher Einfluß in den Messungen vorhanden ist. Durch geeignete Wahl der Konstanten des Schwingungskreises kann man die Meßanordnung empfindlich gegenüber Widerstands- oder Kapazitätsänderungen machen. Es wurde der Spannungseffekt wäßriger Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid einmal bei widerstandsempfindlicher und das andere Mal bei kapazitätsempfindlicher Anordnung gemessen.

Abb. 1 gibt eine solche Messung wieder und zeigt, daß der Wieneffekt nicht durch Kapazitätswirkung des Leitfähigkeitsgefäßes gefälscht wird, daß also auch insbesondere kein wesentlicher Dipoleffekt auftritt.

c) Der Vergleich von Messungen in verschiedenen Gefäßen

Da Lösungen von MgSO_4 in Glyzerin-Wasser-Gemischen sehr verschiedener Leitfähigkeit untersucht wurden, ließ es sich nicht ganz vermeiden, Messungen in verschiedenen Gefäßen miteinander

zu vergleichen, womit eine Unsicherheit verknüpft ist. Zur Orientierung über die Größe des Fehlers, den ein solcher Vergleich verursachen kann, wurde der Spannungseffekt im Gefäß III bei verschiedenen Elektrodenabständen gemessen. Abb. 2 gibt die Kurven für den Spannungseffekt einer 0,01 molaren Lösung von MgSO_4 in einer Mischung von Glyzerin mit 40 % Wasser wieder, gemessen bei den Elektrodenabständen $d = 0,3$ und $d = 0,5$ mm. Die Abweichungen der Werte der Kurven untereinander sind geringer als 4 %.

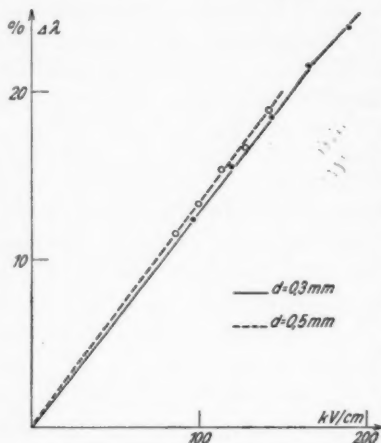


Abb. 2. Einfluß der Meßgefäßkonstruktion

3. Meßergebnisse für wäßrige Cetylpyridiniumchloridlösungen

a) Einfluß der Stoßdauer und Stromform

Mit Stoßdauer ist die Zeit der ungedämpften Halbperiode $\tau = \pi \sqrt{C \cdot L}$ gemeint. Durch passende Auswahl von Kapazität und Selbstinduktion wurde das Dekrement konstant gehalten. Wie bereits von J. Malsch und G. S. Hartley beobachtet wurde, ergab sich mit wachsender Stoßdauer eine Zunahme der Anfangsteilheit. Die Tab. 1 enthält Messungen für eine Lösung der Leitfähigkeit $\kappa = 1,23 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei sechs verschiedenen Stoßdauern. Der Effekt ist am deutlichsten bei sehr kurzer Stoßdauer und strebt bei längerer Stoßdauer einem Grenzwert zu.

Es bedeuten:

t = Beobachtungstemperatur in Celsius.

F = Entfernung der Elektroden der Funkenstrecke in Millimetern.

kV/cm = Feldstärke, berechnet nach der Arbeit von J. Malsch und M. Wien.

κ = Spezifische Leitfähigkeit für 25° C.

$\Delta\lambda$ = Leitfähigkeitsänderung in Prozenten (Spannungseffekt).

Eine Abhängigkeit des Spannungseffektes von der Stoßdauer bei sehr kurzen Stoßdauern ist von M. Wien auch bei gewöhnlichen Elektrolyten beobachtet worden und ist nicht charakteristisch für kolloidale Lösungen¹⁾. Nach M. Wien liegt hier ein Anlaufvorgang vor, erst nach einer gewissen Dauer der hohen Spannung tritt der volle Dauereffekt, der nur von der Geschwindigkeit der Ionen abhängt, in Erscheinung. Für kleine Dekremente zeigte sich eine Abhängigkeit des Spannungseffektes von der Stromform, und zwar wurde der Effekt mit wachsendem Dekrement größer. Auch diese Änderung, die nach M. Wien mit dem Zeichenwechsel des Stromes verbunden ist, mit dem eine Richtungsumkehr der durch die Spannung bewegten Ionen eintreten muß, wurde von ihm bereits für gewöhnliche Elektrolyte festgestellt. Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß der Spannungseffekt sich für Dekremente größer als zwei kaum noch ändert.

Beim Vergleich von Messungen muß man also darauf achten, daß sie bei gleicher Stoßdauer und gleichem Dekrement gemacht

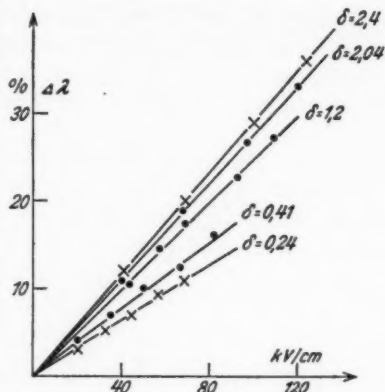


Abb. 3. Einfluß der Stromform

Tabelle 1

 $t = 25,1^{\circ} \text{C}$, Gefäß I; $\alpha = 1,23 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Fmm	kV/cm	$1,9 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$			Fmm	kV/cm	$7,5 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$		
		$\tau = C = 5200 \text{ cm}$	$L = 63000 \text{ cm}$	$\Delta\lambda\%$			$\tau = C = 5200 \text{ cm}$	$L = 10000 \text{ cm}$	$\Delta\lambda\%$
		$3,6 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$					$1,4 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$		
		$\tau = C = 10000 \text{ cm}$	$L = 120000 \text{ cm}$	$\Delta\lambda\%$			$\tau = C = 10000 \text{ cm}$	$L = 19300 \text{ cm}$	$\Delta\lambda\%$
		$5,5 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$					$2,2 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$		
		$\tau = C = 15090 \text{ cm}$	$L = 183000 \text{ cm}$	$\Delta\lambda\%$			$\tau = C = 15000 \text{ cm}$	$L = 28900 \text{ cm}$	$\Delta\lambda\%$
2	31,4	10,2	10,6	10,6	1	38,4	8,9	10,2	11,6
4	50,3	17,0	17,2	18,4	2	58,8	14,4	16,0	17,7
6	70,8	24,0	24,6	25,6	3	78,4	19,1	21,6	24,1
8	91	31,3	31,8	33,4	4	94,8	23,2	28,0	30,0
10	111	38,2	38,8	40,0	5	114	29,7	34,5	37,5
12	130,2	44,9	45,5	46,6	6	132	35,0	40,5	44,0
15	160	55,2	55,8	57,0	7	150	41,1	—	50,6

¹⁾ M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 327. 1927.

werden, oder man muß so große Stoßdauern wählen, daß der Grenzwert bereits erreicht wird.

b) Abhängigkeit des Spannungseffektes von der Konzentration

Bis zu Feldstärken von 200 kV/cm war der Spannungseffekt für verschiedene Konzentrationen bereits von J. Malsch und G. S. Hartley beobachtet worden. Diese Messungen wurden erneut bis zu Feldstärken von 300 kV/cm ausgeführt und auf größere

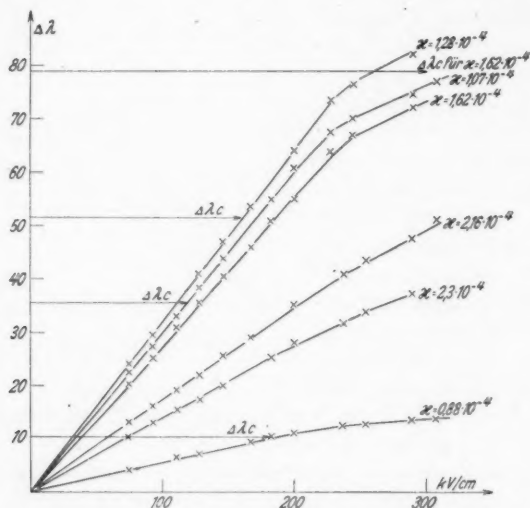


Abb. 4. Änderung der Leitfähigkeit von Cetylpyridiniumchloridlösungen mit der Feldstärke

Konzentrationen ausgedehnt. Abb. 4 gibt die Beobachtungen für 6 Konzentrationen wieder. Der geradlinige Anfangsanstieg wird zunächst mit wachsender Konzentration erheblich steiler. Die größte Anfangsteilheit wurde für die Lösung der Leitfähigkeit $x = 1,28 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ beobachtet. Für noch größere Konzentrationen wird der Spannungseffekt wieder kleiner.

Die Stellen, an denen der Leitfähigkeitswert für unendliche Verdünnung überschritten wird, sind in Abb. 4 mit $\Delta\lambda_c$ bezeichnet. Für die kleinste untersuchte Konzentration, entsprechend der Leitfähigkeit $x = 0,88 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, wird λ_∞ bei einer Feldstärke von 180 kV/cm schwach überschritten. Zunächst wächst nun die Leitfähigkeit über λ_∞ hinaus mit zunehmender Konzentration bis zur Lösung $x = 1,07 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, wo λ_∞ bereits bei 120 kV/cm

überschritten wird. Für größere Konzentrationen nimmt der Wert wieder ab, und bereits für die Lösung $x = 1,62 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, wird λ_{∞} bei den erreichbaren Feldstärken nicht mehr überschritten.

c) Der Sättigungseffekt

Von J. Malsch und G. S. Hartley war die Abhängigkeit des Spannungseffektes von der Konzentration bis zu Feldstärken von 200 kV/cm gemessen worden. Sie fanden eine Leitfähigkeitszunahme proportional der Feldstärke, aber keine Andeutung einer Sättigung.

Abb. 4 enthält Messungen bis zu Feldstärken von 300 kV/cm, es ist deutlich zu erkennen, daß die Kurven bei Feldstärken über 200 kV/cm von der Geraden abbiegen, die Zunahme der Leitfähigkeit also kleiner wird. Ein Grenzwert konnte wegen Durchschlags nicht erreicht werden.

d) Temperaturabhängigkeit des Spannungseffektes

Die Abhängigkeit des Spannungseffektes von der Temperatur wurde für verschiedene Konzentrationen untersucht. Gemessen wurde bei den Temperaturen $t = 25^{\circ}, 35^{\circ}, 45^{\circ}$ und 55°C . Beim Übergang von einer Temperatur zur anderen, brauchte das Meßgefäß nicht aus der Anordnung herausgenommen zu werden. Das Dekrement wurde dadurch konstant gehalten, daß für jede Temperatur die Elektrolytlösungen der Vergleichsgefäße so eingestellt wurden, daß ihre Widerstände je 100Ω betrugen. Bei 55°C wurde nur die Lösung der Leitfähigkeit $x = 0,94 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ untersucht, da für die größeren Konzentrationen bei dieser Temperatur der Widerstand des Meßgefäßes zum Teil kleiner als 100Ω wurde. Der erfaßbare Temperaturbereich wird durch die Variationsmöglichkeit des zum Meßgefäß parallel liegenden Widerstands bestimmt, die Kombination beider Widerstände muß 100Ω betragen; wenn aber der Parallelwiderstand ungefähr dieselbe Größe erreicht wie der zu messende Widerstand oder sogar kleiner wird, ist die Empfindlichkeit nur sehr gering, er kann also nur von sehr großen Werten bis auf etwa 100Ω herabreguliert werden. In Tab. 2 sind die Meßergebnisse für drei Konzentrationen wiedergegeben. Für alle untersuchten Konzentrationen wird der Spannungseffekt mit zunehmender Temperatur kleiner. Die Abnahme des Spannungseffektes ist am stärksten für kleine Konzentrationen. R bedeutet den für Dekrementbestimmung maßgebenden resultierenden Widerstand mit Berücksichtigung der Koppelungswiderstände.

Tabelle 2

 $C = 2500 \text{ cm}; L = 7300 \text{ cm}; R = 57 \Omega; \delta = 1,11; \tau = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$

F mm	kV/cm	$x = 0,94$ $\cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$				$x = 1,67$ $\cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$			$x = 1,91$ $\cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$		
		25° C $\Delta \lambda \%$	35° C $\Delta \lambda \%$	45° C $\Delta \lambda \%$	55° C $\Delta \lambda \%$	25° C $\Delta \lambda \%$	35° C $\Delta \lambda \%$	45° C $\Delta \lambda \%$	25,1° C $\Delta \lambda \%$	35° C $\Delta \lambda \%$	45° C $\Delta \lambda \%$
3	74	—	—	—	—	—	—	—	15	14,5	13,7
4	93	—	—	—	—	—	—	—	18,5	—	—
5	111	16,5	13,9	11,6	7,5	28	26,7	25,2	22,6	21,7	20,3
6	128	—	—	—	—	32,3	30,6	28,1	—	—	—
7	146	21,5	18,2	15,3	9,9	37	35	33,2	29,8	28,8	27,1
8	164	24,2	20,6	17,2	11,1	41,7	39,6	37,5	34,1	33,1	31,1
9	183	27,0	22,7	19,0	12,2	46,6	44,2	42,0	—	—	—
10	200	29,0	24,4	20,4	13,0	51,0	48,5	45,6	41,4	39,8	37,6
12	237	32,5	27,0	22,2	13,9	58,5	54,8	51,1	48,7	45,9	42,0
13	254	33,8	28,3	22,8	14,5	61,0	57,1	53,2	51,2	—	—
15	289	37,0	30,2	24,6	15,5	65,0	61,0	56,2	54,6	—	—
16	307	38,0	31,2	25,3	15,9	66,6	62,3	58,0	55,9	—	—

e) Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Das Auftreten eines Maximums des Spannungseffektes für eine bestimmte Konzentration ist ein Beweis für das Vorhandensein zweier verschiedener Effekte. Bei sehr kleinen Konzentrationen (unter $1/1000$ normal) fanden J. Malsch und G. S. Hartley nur eine kleine Erhöhung der Leitfähigkeit (normaler Wieneffekt). Dann

nimmt der Spannungseffekt mit wachsender Konzentration sehr stark zu, es kommt ein Abspaltungseffekt hinzu. Etwa für die Konzentration $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g-Äq./Liter}$ hat der Spannungseffekt ein Maximum. Für noch größere Konzentrationen wird die Leitfähigkeitszunahme wieder kleiner, der Wieneffekt ist wieder vorherrschend.

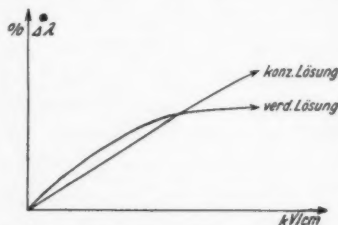


Abb. 5. Wieneffekt in verdünnten und konzentrierten Lösungen

2. Sättigung. Für Feldstärken über 200 kV/cm wird die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Feldstärke schwächer. Die Sättigung tritt bei verdünnten Lösungen früher ein als bei konzentrierten. Abb. 5 zeigt den Verlauf der Kurven für verdünnte und konzentrierte Lösungen. Es ergibt sich das für den Wieneffekt charakteristische Bild; auch diese Erscheinung kann zwanglos als Wieneffekt gedeutet werden.

3. Temperatureffekt. Der Spannungseffekt nimmt mit wachsender Temperatur ab, und zwar wesentlich stärker bei kleinen als bei

großen Konzentrationen. Bei kleinen Konzentrationen herrscht der Wieneffekt vor. Die geringere Abnahme bei großen Konzentrationen kommt dadurch zustande, daß die Abspaltungen zunehmen. In diesem Unterschied wird das Auftreten zweier Effekte wieder deutlich.

Das Vorhandensein beider Effekte und deren Größenordnung ist damit nachgewiesen.

4. Der Spannungseffekt von MgSO_4 -Lösungen in Glycerin-Wasser-Gemischen

a) Die physikalischen Eigenschaften der Lösungen

Für spätere Auswertung der in dieser Arbeit ausgeführten Messungen in hohen Feldern ist die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Lösungen notwendig, besonders auch, um die benutzten Lösungen genauer physikalisch zu definieren und jederzeit die hergestellten Lösungen und Messungen reproduzieren zu können.

Die Dielektrizitätskonstanten für 5%, 15% und 30% (Gewichtsprozent) Wasser enthaltendes Glycerin wurden von E. Keutner¹⁾ bei den Temperaturen 15°, 25° und 35° C gemessen. Da der Spannungseffekt von Mischungen beobachtet wurde, die bis zu 70% Wasser enthielten, wurden erneut Messungen der Dielektrizitätskonstanten ausgeführt. Die Leitfähigkeiten der Mischungen waren kleiner als $\kappa = 3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, deshalb konnte die Nernstsche Kompensationsmethode angewandt werden. Die Messungen wurden auf wasserfreies Glycerin als Ausgangssubstanz bezogen.

Tabelle 3

a) Dielektrizitätskonstanten der Gemische $t = 15^\circ, 25^\circ$ und 35°C

Wassergehalt in %	0	5	10	20	30	40	50	60
$\epsilon (15^\circ)$	43,1	45,9	48,7	54,3	59,9	64,1	69,0	—
$\epsilon (25^\circ)$	41,1	43,4	46,3	51,7	57,3	62	65,4	69,1
$\epsilon (30^\circ)$	39,3	41,5	44,0	48,4	53,1	57,8	62,3	—

b) Spez. Gewichte der Glycerin-Wasser-Gemische

$\text{H}_2\text{O} \%$	0	10	20	30	40	50	60	70
ρ_{20}	1,263	1,238	1,211	1,184	1,156	1,128	1,101	1,074

c) Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von 0,01 molaren MgSO_4 -Lösungen

$\text{H}_2\text{O} \%$	0	10	20	30	40	50	60	70
α_{20}	10,3	6,15	4,94	4,28	3,97	3,52	3,36	3,20

1) E. Keutner, Ann. d. Phys. [5] 27. S. 29. 1936.

Zur Herstellung der Lösungen wurde Kahlbaums Glycerin 1,26 verwandt. Es wurde nochmals im Vakuum destilliert und hatte dann bei 25° C eine spezifische Leitfähigkeit von $\kappa = 1,4 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Glycerin-Wasser-Gemische wurden auf der Analysenwaage hergestellt. In kristallwasserfreiem Zustand löst sich MgSO_4 nur sehr schwer in Glycerin, es wurde deshalb in der Form $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gebraucht. Dadurch ist der Wassergehalt einer 0,1 molaren Lösung von MgSO_4 um 1,26% größer als der des Lösungsmittels.

b) Einfluß der Stoßdauer
auf den Spannungseffekt der Lösungen

Wie bei den wäßrigen Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid wurden zunächst einige Messungen bei verschiedenen Stoßdauern

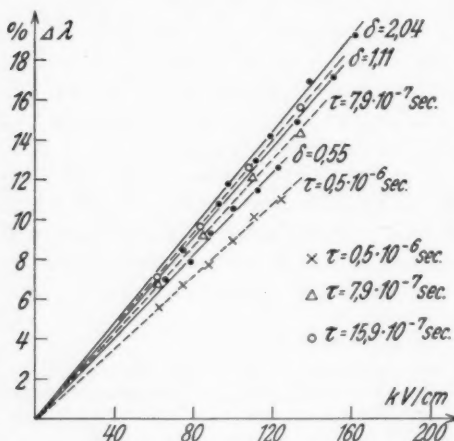


Abb. 6. Einfluß von Stoßdauer und Stromform.
30% Wasser; 0,03 Mol·l⁻¹ MgSO_4

und für verschiedene Dekremente ausgeführt. In Abb. 6 sind solche Messungen für eine 0,03 molare Lösung von MgSO_4 in 30% wasserhaltigem Glycerin wiedergegeben; der Spannungseffekt nimmt mit wachsender Stoßdauer und wachsendem Dekrement zu.

Sämtliche Messungen ergaben, daß der Spannungseffekt für MgSO_4 -Lösungen in Glycerin-Wasser-Gemischen bis herauf zu Feldstärken von

200 kV/cm proportional der Spannung ist; die beobachteten Punkte liegen innerhalb der Fehlergrenze auf einer geraden Linie.

c) Einfluß der Konzentration

Für eine 50% wasserhaltige Mischung wurde der Einfluß der Konzentration untersucht. Die Meßergebnisse sind in der Abb. 7 wiedergegeben. Zunächst nimmt mit zunehmender Verdünnung die Anfangssteigung der Kurven zu. Die größte Leitfähigkeitsänderung wurde für die 0,01 molare Lösung beobachtet. Bei größerer Verdünnung nimmt der Effekt stark ab, die Anfangs-

steigung der 0,001 molaren Lösung ist nämlich kleiner als die der 0,1 molaren.

Die Leitfähigkeitszunahme für eine bestimmte Feldstärke als Funktion der Konzentration durchläuft ein Maximum. Der Spannungseffekt der 0,001 molaren Lösung ist um 60% kleiner als der der 0,01 molaren.

d) Einfluß der Temperatur

Die ersten Messungen des Spannungseffektes bei verschiedenen Temperaturen zeigten, daß der Effekt zunächst mit wachsender Temperatur zunimmt. Es wurden dann genaue Messungen über die Temperaturabhängigkeit des Spannungseffektes angestellt. Um das Dekrement konstant zu halten, wurden die Kochsalzlösungen der Vergleichsgefäße auch hier wieder für jede Beobachtungstemperatur auf 100 Ω eingestellt.

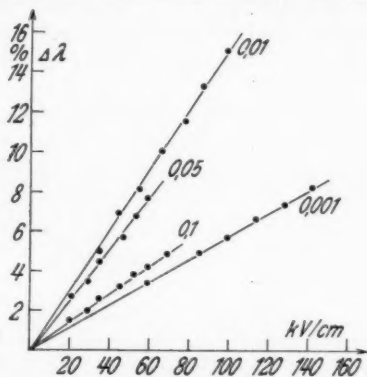


Abb. 7. Der Spannungseffekt als Funktion der Konzentration, Wassergehalt 50%.

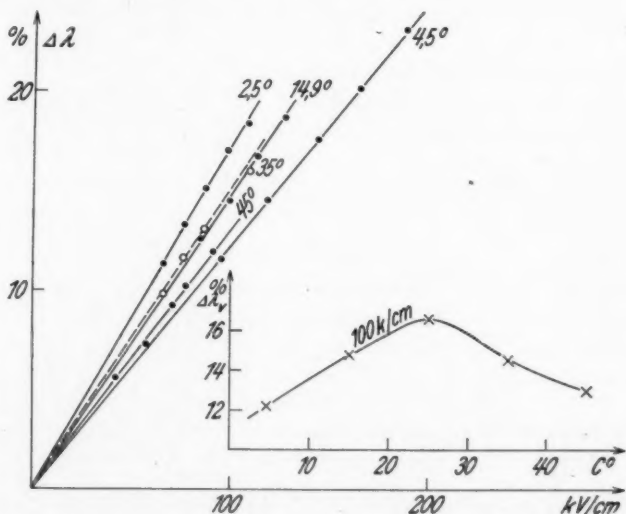


Abb. 8. Temperatureffekt. 50% Wasser; 0,01 Mol·l⁻¹ MgSO₄.

Abb. 8 zeigt die Meßergebnisse einer 0,01 molaren MgSO_4 -Lösung in 50% wasserhaltigem Glycerin, für die Temperaturen $t = 4,5^\circ$; 15° ; 25° ; 35° und 45° C . Von $4,5^\circ \text{ C}$ bis zu 25° C

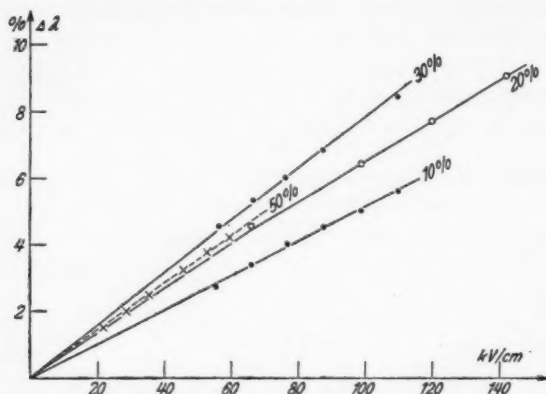


Abb. 9. Einfluß des Wassergehaltes. $0,1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ MgSO}_4$

nimmt die Anfangssteigung zu, bei noch höheren Temperaturen nimmt sie wieder ab. Bei Erhöhung der Temperatur von $4,5^\circ \text{ C}$ auf 25° C wächst die Leitfähigkeitsänderung um 38%.

Rechts unten in der Abb. 8 sind die Leitfähigkeitsänderungen $\Delta \lambda \%$ für die Feldstärke 100 kV/cm als Funktion der Temperatur aufgetragen.

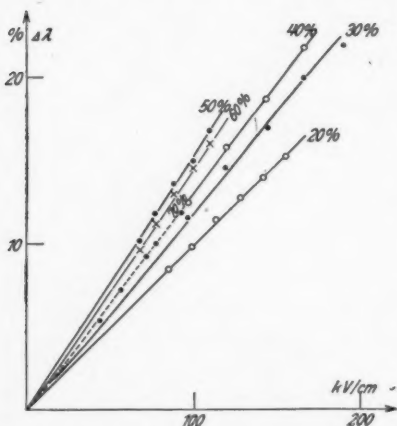


Abb. 10. Einfluß des Wassergehaltes auf den Spannungseffekt. $0,01 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ MgSO}_4$

e) Einfluß des Wassergehaltes

Der Einfluß des Wassergehaltes auf den Spannungseffekt wurde systematisch untersucht. Da sich die spezifischen Leitfähigkeiten sehr stark mit dem Wassergehalt ändern, konnte nur eine Auswahl

an Lösungen untersucht werden. Die Abb. 9 und 10 geben die Meßergebnisse für $0,1$ und $0,01$ molare MgSO_4 -Lösungen wieder. Die

Anfangssteigung der Kurven nimmt mit wachsendem Wassergehalt zu, erreicht ein Maximum und wird für noch größeren Wassergehalt wieder kleiner. Der Wert für reines Wasser der 0,01 molaren Lösung ist den Beobachtungen von M. Wien¹⁾ entnommen. Für die 0,01 molare Lösung liegt das Maximum des Anfangsanstieges ungefähr bei einem Wassergehalt von 50%, für die 0,1 molare bei Mischungen geringeren Wassergehaltes.

f) Zusammenfassung der Ergebnisse für Glycerin-Wasser-Gemische

Betrachten wir zunächst Lösungen von MgSO_4 in Glycerin-Wasser-Gemischen derselben Zusammensetzung, so finden wir:

1. Für die Konzentrationsabhängigkeit:

Der Spannungseffekt hat für eine bestimmte Konzentration ein Maximum, was wieder auf das Vorhandensein zweier verschiedener Effekte hinweist.

2. Für die Temperaturabhängigkeit:

Für eine bestimmte Temperatur ergibt sich ein Maximum des Spannungseffektes. Zwischen 5° und 25° C nimmt der Effekt zu und zwischen 25° und 45° C wird der Effekt mit wachsender Temperatur kleiner. Unter der Annahme zweier verschiedener Effekte würde dieses Resultat besagen, daß in den beiden Intervallen jeweils verschiedene Effekte vorherrschend sind. Die Abnahme von 25° bis 45° C deutet auf das Vorhandensein des normalen Wieneffektes hin, die Zunahme von 5–25° C entspricht einer Abspaltung, die hier hervortritt.

3. Als weitere Variable kommt hier der Wassergehalt dazu, der weitere Aufschlüsse über die Komplexbildung ermöglicht, und die Existenz komplexer Glycerin-Wasser-Ionen experimentell nachweist.

Die Ähnlichkeit der Vorgänge in den hier betrachteten Lösungen mit denen in den wäßrigen Cetylpyridiniumchloridlösungen ist somit nachgewiesen.

Zusammenfassung

Es wurde das Verhalten komplexer Ionen in sehr hohen elektrischen Feldern untersucht und festgestellt, daß für solche Lösungen neben dem Wieneffekt noch ein Abspaltungseffekt maßgebend ist. Untersucht wurden wäßrige Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid und MgSO_4 -Lösungen in Glycerin-Wasser-Gemischen.

Aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Spannungseffektes konnte das Vorhandensein beider Effekte und deren Größenordnung nachgewiesen werden.

1) M. Wien, a. a. O.

Die Brauchbarkeit der rein physikalischen Methode der hohen Felder zum Studium von Strukturfragen größerer Molekülkomplexe wird also im Anschluß an die Arbeit von Malsch und Hartley erneut dargetan.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und seine dauernde fördernde Unterstützung bin ich Herrn Prof. J. Malsch zu tiefem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Prof. K. Försterling für sein freundliches Interesse, das er dem Verlauf der Arbeit entgegenbrachte.

Der Johann-Hampohnstiftung danke ich für finanzielle Unterstützung.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität,
21. März 1938.

(Eingegangen 26. März 1938)